

SÉRIE A, N° 67

N° D'ORDRE : 82

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

A. BOUCHONNET

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE — Contribution à l'étude des ocre.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1913 devant la Commission d'examen

Jury d'examen	{	MM. JOANNIS, <i>Président</i>	{	<i>Examineurs</i>
		C. CHABRIÉ,		
		MICHEL,		

PARIS

JOUE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1913

SÉRIE A, n° 67

N° D'ORDRE : 82

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

A. BOUCHONNET

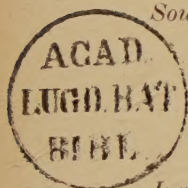
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des ocre.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1913 devant la Commission d'examen



Jury d'examen

MM. JOANNIS, *Président*

C. CHABRIÉ,

MICHEL,

Examineurs

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1913

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

DOYEN P. APPELL, *Professeur*. Mécan. analyt. et Mécan. céleste.
 DOYEN HONORAIRE G. DARBOUX, *Professeur*. Géométrie supérieure.

PROFESSEURS } Ch. WOLF.
 HONORAIRES } J. RIBAN.

	LIPPMANN . . .	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ . .	Phys. mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE . . .	Zoologie, anatomie, physiol. comparées.
	Gaston BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VELAIN	Géographie physique.
	GOUSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique.
	WALLERANT . .	Minéralogie.
	ANDOYER . . .	Astronomie.
	PAINLEVÉ . . .	Mécanique rationnelle.
PROFESSEURS.	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY . . .	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gab. BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE . .	Physique générale.
	CAULLERY . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ . .	Chimie appliquée.
	G. URBAIN . . .	Chimie.
	Emile BOREL . .	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN . .	Chimie physique.
	G. PRUVOT . . .	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT . .	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD . .	Mathématiques générales.
	N.	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	N.	Histologie.
	PUISEUX	Mécanique et astronomie
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD . . .	Zoologie.
	L. BERTRAND . .	Géologie.
PROFESSEURS	R. PERRIER . . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
ADJOINTS.	MOLLIARD . . .	Physiologie végétale.
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
SECRÉTAIRE.	D. TOMBECK . .	

A

M. LE PROFESSEUR C. CHABRIÉ,

DIRECTEUR DE L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE APPLIQUÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OCRES

A notre époque, la consommation des ocres est très grande ; celles-ci sont surtout employées pour les papiers peints, les peintures à l'eau, à la colle et à l'huile. Elles jouent un rôle important dans l'industrie grâce à leur bas prix, à leur pouvoir couvrant et à leur stabilité.

Bien que l'emploi des ocres soit déjà très ancien, on trouve peu de documents sur cette question. Les perfectionnements apportés dans l'industrie résident surtout dans le broyage et la lévigation, qui permettent d'obtenir des poudres absolument impalpables.

M. le professeur C. Chabrie a consacré dans le tome II de son *Traité de Chimie appliquée* un chapitre spécial sur les couleurs minérales. Il m'a signalé l'intérêt qu'il y avait à approfondir l'étude des ocres, en particulier au point de vue des applications industrielles ; il m'a fourni des indications précieuses dans le cours de mes recherches. Je lui en témoigne ici ma profonde gratitude.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à M. le professeur Joannis, qui a bien voulu accepter la présidence de ma thèse et à M. le professeur Le Chatelier pour le bienveillant intérêt qu'il a témoigné à mes recherches.

J'ai cru devoir faire une étude complète des ocres. Après avoir indiqué une méthode de classification théo-

rique de ces terres dans les laboratoires, j'ai examiné les différentes phases par lesquelles elles passent sous l'action de la chaleur.

Les ocres, tenant à la fois de l'argile et de l'hydrate ferrique, possèdent, pour les matières colorantes, un grand pouvoir adsorbant que j'ai déterminé avec un certain nombre d'entre elles.

J'ai eu principalement pour but de faire une thèse de chimie appliquée et je me suis attaché de préférence aux phénomènes susceptibles d'applications industrielles. Cependant, les propriétés relatives à la chimie pure ont été aussi l'objet d'une étude spéciale.

J'ai divisé l'exposé de ce travail en trois parties :

- 1° Traitement physique et classification des ocres ;
 - 2° Action de la chaleur : applications à certains phénomènes, tels que le magnétisme :
 - 3° Étude des phénomènes d'adsorption : applications.
-

PREMIÈRE PARTIE

TRAITEMENT PHYSIQUE ET CLASSIFICATION DES OCRES

On classe sous le nom d'OCRES des argiles colorées par du sesquioxyde de fer hydraté.

Dans tous les pays, on a employé les ocres dès la plus haute antiquité ; encore actuellement, les peuples restés à l'état sauvage se servent pour leurs peintures des terres colorées en y ajoutant les sucres de certaines plantes. Les anciens connaissaient l'art de modifier les ocres en les chauffant à diverses températures, comme on peut le vérifier sur les peintures de Pompéi.

En réalité, les ocres se présentent dans la nature sous différents aspects. Suivant leur couleur, leur gisement ou leur composition, on leur donne des noms divers : *jaune d'ocre*, *ocre de ru*, *terre de montagne*, *terre jaune*, *ocre de fer*, *ocre d'or*, *ocre rouge*, *sanguine*, *terre bolaire*, *terre sigillée*, *bol d'Arménie*, *terre de Cologne*, *terre de Cassel*, etc.

Les ouvrages de minéralogie définissent quelquefois ainsi les ocres : *ocre jaune*, variété argileuse de limonite ; *ocre rouge*, variété terreuse d'hématite.

En réalité, la dénomination *d'ocre* peut s'étendre aux argiles ou silicates d'alumine plus ou moins complexes, colorés par de l'hydrate ferrique.

On rencontre en abondance des ocres en France, notamment dans l'Yonne où elles sont exploitées à

l'aide de puits ou de galeries, dans le Vaucluse où l'exploitation se fait pour ainsi dire en surface ; dans le Cher, l'Allier, la Nièvre, le Pas-de-Calais, l'Oise.

Le minerai subit une série de traitements : broyage, lavage, décantation et classement méthodique par finesse de poudre, ce qui constitue les diverses marques d'ocres.

Les dénominations usitées dans le commerce sont les suivantes (1) : sans médaille, qualité ordinaire, qualité supérieure.

Ocre sans médaille

Jaune commun en poudre ordinaire. J.C.

Ocres de première qualité

Jaune commun en poudre.	J.C. 1 ^{re} qualité
Jaune commun lavé.	J.C. 1 ^{re} qualité
Jaune fin en poudre.	J.F. 1 ^{re} qualité
Jaune fin lavé surfin.	J.F.L.S. 1 ^{re} qualité

Ocres de qualité supérieure

Jaune commun lavé surfin sup.	J.C.L.S. qualité supérieure
Jaune fin lavé supérieur.	J.F.L. qualité supérieure
Jaune fin lavé surfin supérieur.	J.F.L.S. qualité supérieure

Des dénominations identiques sont employées pour désigner les ocres rouges.

Les ocres que l'on trouve dans la nature sont généralement de couleur jaunâtre ; on trouve aussi des ocres rouges naturelles, mais on obtient de plus beaux rouges en chauffant les ocres jaunes.

EXAMEN PHYSIQUE ET CLASSIFICATION DES OCRES

L'ocre présente des aspects et des nuances divers suivant la nature et le lieu de son gisement. Les ocres

1. Coffignier, *Nouveau manuel du fabricant de couleurs*.

de Bourgogne sont les plus estimées ; les plus belles terres se trouvent dans les départements du Centre (Cher, Allier, Nièvre, Yonne).

Les ocres que l'on trouve dans la nature peuvent être jaunes, brunes ou rouges.

Le plus généralement, elles sont jaunes ; elles sont brunes quand elles renferment de l'oxyde de manganèse.

En France, les ocres rouges proviennent surtout des environs de Blois, Saumur, de la Chapelle-aux-Pots.

Dans un des échantillons que j'ai étudiés, j'ai trouvé des morceaux d'ocre rouge (sanguine) au sein d'ocre jaune (ile d'Elbe).

Ces ocres rouges constituent une couleur très solide. C'est surtout grâce à leur stabilité qu'on emploie couramment, comme pigments métalliques, les ocres jaunes ou rouges.

Les qualités d'une ocre dépendent non seulement de sa composition chimique, mais aussi de la dimension des particules des diverses matières dont elle est formée. Comme je l'ai indiqué plus loin, avec la finesse des particules augmente d'une façon notable la fusibilité et la plasticité, ses applications et son adaptation aux usages communs.

Pour obtenir rapidement une ocre impalpable, on peut procéder comme avec les argiles communes : on la broie et on la soumet à la lévigation. La matière argileuse reste en suspension dans l'eau, le sable se dépose au fond du vase dans lequel on opère ; on sépare ce sable par décantation du liquide bourbeux qui surnage et l'on recommence jusqu'à ce que le liquide reste clair par agitation prolongée. Par ce mode de lavage, on arrive à isoler le sable qui est en grains relativement gros, mais non les débris ténus de matières étrangères contenues dans une ocre brute. La matière qui reste en suspension dans le liquide n'est en réalité qu'un mélange d'hydrate ferrique avec les débris très

fin des minéraux qui l'accompagnent, tels que le quartz, le feldspath et le mica.

J'ai pu classer, d'une manière précise, les ocres brutes, en les mettant d'abord en suspension dans l'eau, puis faisant traverser cette bouillie claire par un courant d'eau d'une vitesse variable selon l'effet désiré.

Pour cette opération, l'appareil de Nobel m'a donné d'excellents résultats. Cet appareil se compose de 4 allonges, de diamètre respectif : 15 millimètres, 13 millimètres, 10 millimètres, 9 millimètres reliées ensemble. On introduit dans la dernière allonge l'ocre à classer et on fait arriver un courant d'eau de pression moyenne par le bas de cette allonge.

Les allonges suivantes se remplissent d'eau successivement en entraînant de la terre ocreuse ; la dernière allonge communique au moyen d'un tube de caoutchouc avec un bassin de décantation muni d'un trop-plein : il en résulte que les différentes particules de l'ocre se séparent par ordre de densité dans les allonges successives et les parties les plus ténues vont jusqu'au bassin de décantation. Quand l'eau qui traverse les tubes de communications est claire, on ferme le robinet d'arrivée et on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures : l'ocre se dépose.

On fait alors écouler lentement l'eau contenue dans le bassin et on recueille l'ocre qui tapisse le fond et les parois. La matière ainsi obtenue est impalpable.

Un détail important consiste à opérer avec un courant d'eau de vitesse constante ; le meilleur dispositif pour régler la vitesse du courant consiste à adapter un tube *piézométrique* vertical au sommet de la plus grande allonge. On observe, une fois pour toutes, le sommet à atteindre dans ce tube.

On peut compléter le classement en passant la terre en suspension dans l'eau au travers d'un tamis n° 300.

J'ai traité ainsi plusieurs ocres brutes, notamment une

ocre de l'île d'Elbe et une ocre de Bilbao (voir analyses p. 16).

Cependant, pour mes essais, je me suis adressé de préférence à des terres déjà lévigées et préparées pour les arts.

Plusieurs maisons françaises et étrangères ont bien voulu, en me fournissant des échantillons, me donner tous les détails concernant l'état actuel de l'industrie des ocres.

Je dois, en particulier, remercier MM. Gamard et Laflèche, Perrot, Lefranc, Dupuis, Jacques et Sauce des précieux renseignements qu'ils m'ont fournis.

Bien entendu, la qualité des ocres varie suivant les filons d'extraction et le degré de finesse.

Le prix de l'ocre est tellement peu élevé qu'on ne falsifie pas ce produit, mais les belles nuances étant rares et difficiles à se procurer, il s'ensuit que les autres sont d'un prix bien inférieur; il faut un œil exercé pour faire un choix judicieux entre divers échantillons.

Pour les terres destinées à la peinture à l'huile, par exemple, il est essentiel d'apprécier exactement la pureté du ton et le pouvoir colorant.

La méthode la plus simple et la meilleure consiste à les mélanger à un poids fixe de blanc après s'être assuré que leur état de pulvérisation est identique. On reconnaîtra facilement les plus belles terres en les étalant sur un papier blanc et en les comparant entre elles.

Influence de la finesse des particules sur le phénomène de la cohésion. — Rosensthiel (Bull. Soc. Chim. t. 9, p. 4, 12, 210, 224; 1912) a démontré par l'expérience et par des exemples que, quand deux corps solides sont amenés en contact parfait, ils se soudent l'un à l'autre de telle manière qu'ils ne peuvent plus être séparés que par arrachement.

La cohésion s'exerce aussi bien entre corps solides,

qu'en présence de l'eau. Dans les deux cas, l'adhérence sera d'autant meilleure que l'état de division du corps teignant sera plus parfaite.

Aujourd'hui, on « ocre » couramment les tissus et surtout les dentelles. On met la terre en suspension dans l'eau, en quantité plus ou moins grande, suivant le ton que l'on veut obtenir, et on plonge dans le liquide le tissu à « ocrer ». On lave à fond jusqu'à ce que l'eau n'entraîne plus de la substance colorante.

Certains objets, altérables à l'eau, comme les plumes d'autruche, sont teints par « voie sèche ». C'est ainsi que certaines modistes placent dans un carton les plumes à colorer avec un excès d'ocre ; elles secouent le carton un certain temps et en retirent les plumes « ocrées ». Il suffit de les agiter pour faire retomber l'ocre qui n'a pas été fixée.

Comme on le voit, la soudure a lieu quand les deux corps solides en présence sont en plein mouvement.

Tandis que l'un garde sa forme, l'autre se moule sur le premier et l'entoure d'une gaine adhérente en couche parfaitement continue.

Mais, à l'inverse de ce qui se passe dans le phénomène de la teinture, les deux corps ne s'unissent pas.

Chacun se comporte d'une manière qui lui est propre et qui le caractérise.

C'est la cohésion qui apparaît comme la force à qui revient le rôle principal.

Je dois ajouter que l'adhérence s'effectuera d'autant plus facilement que l'objet à ocrer sera plus poreux, plus « flou », parce que le contact sera plus parfait ; c'est le cas des dentelles et des plumes.

Comme j'ai pu le constater, les objets ainsi ocrés, non seulement conservent leur adhérence pour la substance qui les recouvre, mais celle-ci est d'une extrême solidité à la lumière.

Analyses

J'ai étudié une vingtaine d'ocres et j'ai dosé le fer, la silice et l'alumine dans 10 variétés de provenances diverses.

Un point important, pour ces analyses, réside dans la dessiccation de la substance. D'après Maquenne, la dessiccation des poudres à l'étuve à 110 degrés, n'est pas absolue et il reste dans les substances de petites quantités d'eau, qui ne peuvent être abandonnées à cette température que dans un courant d'air sec. Or, j'ai fait plusieurs essais comparatifs de dessiccation : d'abord à l'étuve à 110 degrés, jusqu'à poids invariable, puis dans un courant d'air desséché sur l'anhydride phosphorique. J'ai obtenu des chiffres très voisins par les deux méthodes.

Ocres étudiées	Perte dans l'étuve à 110 degrés	Perte dans le courant d'air desséché sur P ² O ⁵
—	—	—
Ocre Lefranc I S n° 1..	1,40	1,43
Ocre Jacques et Sauce, J F L S n° 2.....	1,98	2,02

Comme les substances étudiées ne sont pas homogènes, on obtient donc des résultats suffisamment approchés en opérant dans une étuve à huile à 120 degrés jusqu'à poids invariable.

Müntz et Gaudechon, dans un important travail sur les terres arables (1), on fait des remarques qui s'appliquent en tous points aux ocres :

Les appellations d'eau hygroscopique, d'eau d'hydratation, d'eau de constitution, d'eau de combinaison n'ont guère de définitions bien précises, surtout pour des substances qui, comme les ocres, ne sont pas elles-

1. *Annales de l'Institut agronomique*, t. VIII, p. 166, 1909.

mêmes chimiquement définies ; elles n'ont pour but que de distinguer des différences dans l'affinité des corps pour l'eau.

Les ocres, séchées à 110 degrés, contiennent encore de 7 à 10 0/0 de leur poids d'eau qu'on ne peut éliminer qu'en appliquant une température élevée. On l'appelle eau de constitution pour la distinguer de l'eau libérable à 110 degrés, sans que cette dernière température puisse être considérée comme établissant une distinction entre l'eau qui est combinée et celle qui ne l'est pas. Il y a, en effet, des hydrates qui perdent partiellement leur eau au-dessous de 100 degrés.

Le départ d'eau, à la température de 110 degrés, ne peut donc indiquer si l'eau libérable dans ces conditions était combinée ou non.

Suivant l'usage, j'ai appelé *eau hygrométrique*, l'eau libérable à 110-120 degrés, et *eau de constitution*, l'eau que l'on élimine au rouge.

Dans les ocres naturelles et les ocres qui n'ont pas été chauffées au delà de 900 degrés, le fer se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, au bain-marie.

Le fer a été titré au permanganate après avoir réduit le fer-ferrique à l'état ferreux par le zinc, suivant la méthode classique.

La silice a été dosée à l'état de SiO^2 et l'alumine à l'état de PO^4Al , suivant les procédés habituels.

Teneur en fer, silice, alumine et eau de quelques ocres

ORIGINE DE L'OCRE	Fe^2O^3	Al^2O^3	SiO^2	H^2O
<i>Bourgogne I.S. — Lefranc</i> et C ^{ie} , n° 1.....	30,08	16,96	41,29	9,04
<i>Bourgogne J.F.L.S. — Jac-</i> ques et Sauce, n° 2....	22,40	17,62	46,77	10,49

<i>Vauchuse J.C.L.S.</i> — Jacques et Sauce, n° 3....	20,67	20,36	49,05	9,13
<i>Ru I.S.</i> — Lefranc et C ^{ie} , n° 4.....	33,04	13,27	40,08	10,05
<i>Bilbao</i> (Espagne). — Lévigation (appareil Nobel), Dr Krantz, n° 5.....	72,72	7,33	12,17	10,45
<i>Ile d'Elbe.</i> — Lévigation (appar.Nobel), Dr Krantz, n° 6.....	34,20	16,64	25,08	»
<i>Auxerre brute</i> , n° 7.....	25,09	15,29	44,76	9,28
<i>Terre de Siemie I.S.</i> — Lefranc et C ^{ie} , n° 8.....	59,72	9,23	12,30	10,11
<i>Bourgogne transparente I.S.</i> — Lefranc et C ^{ie} , n° 9.....	57,25	9,15	16,20	9,81
<i>Nivernais J.F.L.S.</i> — Dupuis et Terrier. Lévigation (appar. Nobel, n° 10.	18,72	19,80	50,80	9,33

Les ocres, comme les argiles, doivent avoir pour origine les produits de la décomposition des roches type feldspath, feldspathoïdes et micas ; en un mot, toute la série des silicates hydratés ou non d'alumine et d'une base.

La teneur en sesquioxyde de fer varie de 20 à 60 0/0. Des analyses précédentes, on ne peut tirer aucune conclusion sur la façon dont le fer est réparti dans les différents minéraux qui constituent l'ocre. Il peut en somme être combiné à plusieurs éléments de l'argile ; il peut aussi remplacer une partie de l'alumine dans la formule Al^2O^3 , $2SiO^2$, $2H^2O$ en formant, par exemple, comme composé le plus riche en fer, la notronite Fe^2O^3 , $2SiO^2$, $2H^2O$.

DEUXIÈME PARTIE

II. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES OCRES

Dès les temps le plus reculés, on a connu l'art de modifier la couleur des ocres en les chauffant à diverses températures. Mais bien que Guignet (1), Hurst (2), Coffignier (3), Baucke (4), Zerr et Rubenkamps (5), Mirzinski (6), Gentele (7), Wœhler et Coudrea (8) et plus récemment Rieke (9) aient apporté de la clarté et des éléments nouveaux dans l'étude des ocres, les auteurs ne semblent pas avoir fixé nettement et complètement les différentes conditions de temps et de température qui permettent de s'arrêter dans la déshydratation de ces terres.

Il m'a paru intéressant de reprendre cette étude et de compléter les travaux déjà publiés.

Mes essais ont porté sur des ocres de 12 provenances

-
1. *Encycl. chim. de Frémy. Fabric. de couleurs*, p. 162.
 2. *Chem. News*, avril 1889.
 3. *Nouveau manuel du Fabricant de couleurs*, p. 268. Paris, 1907.
 4. *Zeit. analyt., Ch.*, t. XXXVII, p. 668, 1898.
 5. *Manuel de la prép. des couleurs*, 1906, p. 454 (*Muspratt*, t. II, p. 820).
 6. *Les ocres, les couleurs minérales et les laques*.
 7. *Fabric. des couleurs*.
 8. *Zeit. f. ang. Chem.*, t. XXI, p. 481. 1908.
 9. *The British Clay Worker.*, déc. 1911.

diverses : dix variétés types ont été analysées (v. p. 16).

N° 1. — Ocre de Bourgogne I. S. de la maison Lefranc.

N° 2. — Ocre de Bourgogne J.F.L.S., de la maison Jacques et Sauce.

N° 3. — Ocre de Vaucluse J.C.L.S., de la maison Jacques et Sauce.

N° 4. — Ocre de Ru I.S., de la maison Lefranc et Compagnie.

N° 5. — Ocre de Bilbao (Espagne) de la maison Krantz, que j'ai lévignée au moyen de l'appareil de Nobel.

N° 6. — Ocre de l'île d'Elbe de la maison Krantz, lévignée comme la précédente.

N° 7. — Ocre brute d'Auxerre.

N° 8. — Terre de Sienne I S, de la maison Lefranc.

N° 9. — Ocre transparente I S, de la maison Lefranc.

N° 10. — Ocre du Nivernais, de la maison Dupuis et Texier, lévignée avec l'appareil Nobel.

I. — *Action de la chaleur*

(températures comprises entre 150 et 900 degrés)

Les six premiers échantillons ont été chauffés de 100 en 100 degrés.

Pour maintenir la température constante pendant tout le temps de l'expérience, j'ai procédé, suivant les différents cas, de deux manières :

1° *J'ai chauffé la matière dans la vapeur de substances à point d'ébullition fixe :*

A 150 degrés, au moyen de l'étuve à huile de Gay-Lussac, avec régulateur de température.

A 250 degrés, dans la vapeur d'acide benzoïque.

A 360 degrés, dans la vapeur de mercure.

A 450 degrés, dans la vapeur de soufre.

Un tube en verre A, de 3 centimètres de diamètre intérieur et 40 centimètres de long, plongeait dans un

ballon à long col et était maintenu près du fond au moyen d'un anneau de caoutchouc C.

La substance à amener à l'état de vapeur est placée

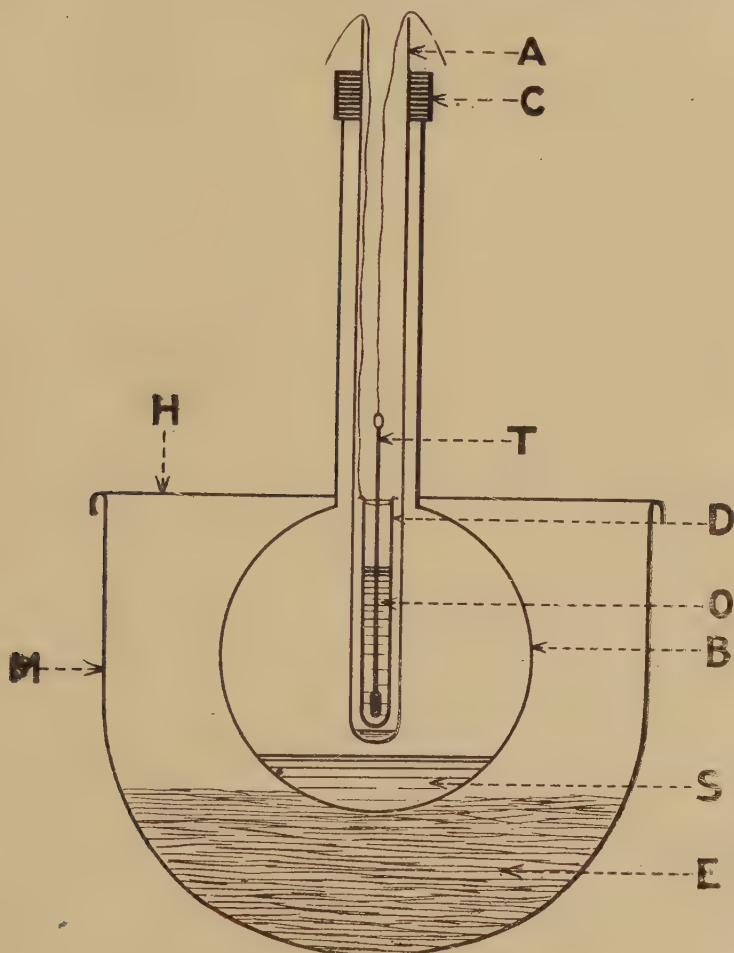


FIG. 1

au fond du ballon qui repose sur un lit d'amiante au fond d'une marmite, fermée au moyen d'anneaux de bain-marie. L'ocre à étudier est contenue dans un tube à essai assez large D, que l'on peut retirer au moyen

d'un fil : un thermomètre T est placé au milieu de l'ocre.

2° *Je me suis servi, notamment pour les ocres destinées aux mesures magnétiques, de fours électriques.*

Ces fours, qui donnent les meilleurs résultats, ont l'inconvénient de se détériorer rapidement, surtout si les expériences exigent une température élevée.

Les fours les plus résistants et les plus pratiques sont ceux que j'ai construits de la façon suivante. Une feuille de nickel, de 4/10 de millimètres d'épaisseur, est travaillée de façon à former un tube de 6 à 7 centimètres de diamètre intérieur. Autour de ce tube, on enroule une feuille d'amiante de 2 millimètres d'épaisseur maintenue avec du fil d'amiante. Puis, on fait un mortier d'aluminate de chaux; on entoure le tube précédent d'une couche de ce mortier. Après durcissement, on enroule, en spirale, le tube ainsi constitué d'un fil de nichrome n° 34, d'une résistance de 4 ohms par mètre; la longueur est calculée de façon à obtenir la résistance totale voulue; dans le cas actuel, 6 mètres environ.

Une nouvelle couche assez épaisse d'aluminate de chaux noire et isole le fil dans la masse. Celle-ci est alors placée dans un pot de grès et séparée des parois par de l'alumine bien tassée.

Un rhéostat à curseur (7 amp. 16 ohms 5) placé sur le circuit permet de faire varier à volonté la résistance et par suite la température de 400 à 1.200 degrés.

3° De 500 à 950 degrés, j'ai fait usage, pour certaines observations, d'un four à moufle; de 950 à 1.200 degrés, de fours Méker; de 1.200 à 1.600 degrés, de fours Méker à air comprimé.

De 360 degrés jusqu'à 500 degrés, la température était observée au moyen de thermomètres à mercure sous pression. Au-dessus de cette température, j'ai employé un couple Pt-Pt rhodié et un millivoltmètre.

Les points fixes que j'ai choisis pour graduer l'appareil sont :

L'ébullition du mercure.....	360°
L'ébullition du soufre.....	445°
La solidification du zinc.....	420°
La solidification de NaCl.....	800°

Les points obtenus sont sensiblement en ligne droite.

J'ai observé les particularités suivantes :

1° *Nuance.* — De 100 à 250 degrés, la couleur des ocres fonce graduellement jusqu'à la teinte jaune brun.

A partir de 230-250 degrés ; les ocres passent brusquement de la teinte jaune foncée à la couleur rouge, si bien que si on examine une ocre au moment de cette transformation on y distingue un mélange de particules jaunes et de particules rouges. En broyant le tout intimement, on obtient une nuance jaune orangé ou rouge orangé suivant la température atteinte. La température de transformation est comprise, suivant l'origine des ocres entre 230 et 260 degrés. Au-dessus de cette température, la couleur rouge devient de plus en plus foncée ; vers 700 à 800 degrés, elle est rouge pourpre ; de 800 à 900 degrés, la nuance ne varie pas sensiblement.

Il est à remarquer que ce ne sont pas toujours les plus belles ocres jaunes qui, à la calcination, donnent les plus belles ocres rouges ; c'est quelquefois le contraire ; mais comme, dans l'industrie, la calcination s'opère à la mine, il n'y a qu'un choix judicieux à faire.

La matière colorante des ocres étant l'oxyde de fer, j'ai cherché si le fer pouvait s'y trouver à l'état ferreux ; or, dans certains échantillons je n'en ai trouvé que des traces ; dans d'autres, pas.

Il arrive très souvent que deux ocres renfermant à peu près la même quantité de Fe^2O^3 présentent après la calcination une coloration différente. On vérifie ce fait que des ocres plus riches en fer peuvent être moins colorées que d'autres qui en contiennent moins. Ainsi,

après avoir été chauffés à 800 degrés, l'échantillon n° 2 (ocre de Bourgogne, Jacques Sauce), renfermant 22 0/0 de Fe^2O^3 , présente le même ton que l'ocre n° 1 (ocre de Bourgogne, Lefranc) contenant cependant 30 0/0 de Fe^2O^3 . L'échantillon n° 4 (ocre de ru) plus riche en fer que les deux échantillons précédents (33 0/0) offre cependant une coloration beaucoup moins vive qu'eux.

Pour la coloration des briques, on a recours à l'emploi des composés riches en fer qui doivent être pulvérisés très finement afin de pouvoir être convenablement incorporés dans la masse.

Pourtant, Seger a observé que le fer, au delà d'une certaine limite (qui varie suivant la composition de l'argile), n'exerce aucune influence sur la coloration, tandis qu'il en exerce une plus considérable quand il s'y trouve en moins grande quantité.

Des diverses expériences exécutées sur différentes qualités d'argile, il résulte que le fer (comme oxyde) au-dessus de 8,5 0/0 ne donne pas des produits de couleur plus intense que celle montrée par une argile qui possède précisément cette teneur en fer.

Ces expériences confirment ce que j'ai observé avec les ocres.

Je citerai encore l'application suivante : on fabrique aujourd'hui des briques en utilisant les escarbilles qui proviennent soit de la combustion de la houille, soit du triage effectué dans les mines. On comprime fortement la matière pulvérisée dans des moules appropriés, après y avoir incorporé de la chaux et de l'ocre comme colorant.

Les briques sont ensuite portées dans une étuve chauffée à 150 degrés par la vapeur d'eau surchauffée. Aussi, les ocres employées sont-elles des ocres naturelles rouges. J'ai visité ainsi une usine récemment installée aux houillères d'Ahun (Creuse) qui emploie une ocre rouge de la Chapelle-aux-Pots, échantillon décrit ultérieurement.

Enfin, j'ai voulu m'assurer si la nuance des ocres était modifiée par l'application des basses températures. C'est ainsi que j'ai plongé quelques échantillons successivement dans une dissolution de neige carbonique dans l'acétone, puis dans l'air liquide.

La nuance n'est pas sensiblement modifiée ; mais à l'inverse des hautes températures qui ont pour effet d'agglomérer les particules, la substance prend un aspect plus divisé.

Avec les ocres rouges (c'est-à-dire celles qui ont été primitivement portées à 500°), j'ai constaté que la nuance avait pâli légèrement.

2° *Durée de la chauffe.* — La durée de la chauffe a une certaine influence sur la coloration finale. Dans les limites de température comprises entre 150 et 350 degrés, la perte d'eau n'atteint son maximum pour chaque température qu'après vingt-quatre heures de chauffe ; la coloration varie bien entendu dans le même sens. De 450 à 700 degrés, quinze minutes de chauffe suffisent pour amener la coloration rouge ; toutefois les ocres, chauffées pendant une ou deux heures, offrent des tons plus beaux et plus chauds. En particulier, les variétés n^{os} 9, 1 et 2 ont donné les meilleurs tons.

Aux températures supérieures à 700 degrés, l'influence du temps disparaît devant celle de la température. Cependant, avec une calcination lente, on obtient quelquefois un produit d'une couleur différente de celle donnée par une calcination rapide.

3° *Quantité d'eau perdue.* — Elle varie avec la température et avec la durée de la chauffe. De même que les argiles, les ocres contiennent une notable quantité d'eau variant de 9 à 15 0/0 de leur poids et qu'on ne peut éliminer qu'en appliquant une température élevée.

Il est difficile de préciser dans quelles conditions s'effectue cette déshydratation. Il semble cependant que l'hydrate ferrique commence à perdre son eau de

constitution à partir de 250 degrés, puisque c'est vers cette température qu'il passe du brun au rouge.

M. Le Chatelier a montré (1) que dans les argiles, l'eau se divise nettement en deux parties : l'une part de 150 à 200 degrés (eau d'hygroscopicité) ; l'autre ne commence à s'en aller qu'au-dessus de 400 degrés (eau de combinaison).

Dans les ocres, bien que l'eau paraisse être évacuée à toutes les températures, il ressort (de l'examen du tableau, p. 28 et de la construction des courbes représentatives) que l'eau d'hydratation doit être à peu près intégralement chassée vers 200 à 250 degrés et l'eau de combinaison vers 600 degrés. Le phénomène serait plus net si la durée de la chauffe était prolongée pendant vingt-quatre heures.

En somme, la plus grande part de l'effet thermique revient au départ de l'eau et par conséquent à la transformation de l'hydrate ferrique en oxyde ferrique anhydre.

Je crois devoir rapprocher ces observations des conclusions du travail de Rieke (*The British Clay Works*, décembre 1911).

Rieke a essayé de découvrir dans quelles conditions se produisait l'évacuation de l'eau dans les argiles et si celle-ci se faisait spontanément ou progressivement.

Il rappelle que Mellor et Hadcroft ont fait des études analogues sur la terre à porcelaine et ont établi que l'eau était évacuée à toutes les températures (?)

Rieke a effectué ses recherches, en particulier, sur des argiles réfractaires allemandes et il trouve qu'elles ne sont pas notablement affectées d'une manière appréciable au-dessous de 400 degrés, mais que la décomposition est très rapide à 550 degrés et qu'elle est complète avant que la température de 600 degrés soit atteinte. Il se produit, d'après l'auteur, une absorp-

1. C. R., t. XLVIII, p. 116, 1887.

tion notable de chaleur à 500 degrés qui est montrée dans un affaissement de la couche, surtout entre 500 et 590 degrés.

D'autres argiles montrent une série de petits coudes, dans la couche de chauffage, qui indiquent un certain nombre de petits changements dans la composition. Il est possible que ces modifications soient dues à la présence de matières minérales autres que celles qu'on trouve usuellement dans la véritable argile 2SiO_2 , Al_2O_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, ou à l'action d'hydrates, présents en petites quantités dans l'argile, quelques-uns de ceux-ci se trouvant sous la forme colloïdale.

D'après Rieke, lors du chauffage de l'argile, une proportion considérable d'eau est dégagée aussitôt qu'une température supérieure à 450 degrés est atteinte. Au-dessus de cette température, l'évacuation de l'eau ne s'effectue pas aussi bien de l'argile elle-même que des matières organiques végétales présentes et de l'alumine hydratée, de la silice, etc.

Il résulte de toutes ces observations qu'on peut arriver à des conclusions différentes suivant la nature de l'argile étudiée, qui ne présente toujours pas la même composition chimique, dans le même filon.

En ce qui concerne les ocres, par suite de la complexité de leur constitution, il est possible que plusieurs phénomènes se superposent et masquent ainsi, à un moment donné, une absorption ou un dégagement de chaleur. C'est vraisemblablement pour cette raison que, d'une part, Rieke n'a pas trouvé les mêmes résultats avec toutes les argiles; que, d'autre part, Mellor et Hadcroft n'arrivent pas aux mêmes conclusions que Rieke.

La décomposition de l'ocre se produit avec une vitesse à peu près proportionnelle à l'élévation de température et à la rapidité du chauffage, mais doit être complétée en prolongeant ce chauffage au-dessus de 500 degrés.

PERTE D'EAU POUR 100 GR. DE SUBSTANCE

TEMPÉRA- TURE	Durée de la chauffe	OCRES ÉTUDIÉES				
		Bourgo- gne n° 1	Bourgo- gne n° 2	Vau- cluse n° 3	Ru n° 4	Bilbao n° 5
	Heures					
150°	2	1,30	1,97	1,45	1,88	2,40
180°	24	2,28	1,88	1,98	2,97	3,12
250°	2	2,90	3,70	2,18	4,10	4,10
250°	12	4,21	5,02	3,71	5,61	4,92
360°	1	4,82	5,66	3,45	6,21	5,44
360°	6	5,35	5,94	3,88	6,76	6,71
450°	1	5,71	6,85	4,22	7,91	7,16
450°	5	6,95	7,88	4,85	8,42	8,35
600°	1/2	7,91	9,10	8,41	9,35	9,13
600°	5	8,61	9,87	8,65	9,75	9,97
700°	1/2	8,98	10,02	8,66	10,02	10,12
700°	5	9,02	10,44	8,91	10,05	10,82
800°	1/2	9,04	10,49	9,13	10,08	10,85

VITESSE DU REFROIDISSEMENT

Elle influe peu sur la nuance. Cependant une ocre brusquement refroidie prend une teinte légèrement plus claire que si on laisse la substance revenir lentement à la température ordinaire.

En particulier, si on projette, dans l'eau froide, une ocre portée à 800 degrés, elle prend une nuance plus claire que par refroidissement lent et est plus divisée : phénomène identique à celui que j'ai signalé (p. 25) quand on projette de l'ocre dans l'air liquide.

Ce résultat est mis facilement en évidence par l'expérience suivante :

Si on jette sur un filtre de l'eau tenant cette dernière ocre en suspension, le produit passe au travers du filtre, tandis que la même ocre, refroidie dans des

conditions normales, puis mise en suspension dans l'eau, est arrêtée par le papier à filtrer.

Ce fait, il est vrai, n'est pas suffisant pour apprécier exactement la finesse des particules, puisque le sulfate de baryum, par exemple, qui passe au travers des filtres, paraît, en réalité, formé de masses cristallines très apparentes au microscope et non de particules fines. Aussi, pour confirmer l'observation précédente faite avec les ocres et apprécier exactement la différence de finesse, il suffit de délayer la substance avec de l'huile d'œillette décolorée sur une plaque de verre et de comparer par transparence les peintures ainsi obtenues.

QUANTITÉS D'EAU RÉABSORBÉES A L'AIR LIBRE

Si, après avoir porté des ocres à différentes températures et les avoir pesées après refroidissement, on les expose à l'air humide, on constate qu'elles réabsorbent après plusieurs semaines, de 3 à 60 0/0 du poids d'eau qu'elles contenaient, plus ou moins rapidement suivant la température à laquelle elles ont été chauffées et suivant l'état hygrométrique de l'air.

Pour les ocres, primitivement chauffées de 150 à 230 degrés, la réabsorption est de 30 à 60 0/0 de leur poids d'eau primitif et varie avec l'état de finesse de la substance; pour les ocres primitivement chauffées entre 300 et 800 degrés, la réabsorption varie de 15 à 50 0/0.

J'indique ci-dessous les résultats que j'ai obtenus en déshydratant quelques ocres à des températures diverses, puis en les plaçant sous une cloche au-dessus d'un récipient d'eau, de façon à avoir une atmosphère saturée d'humidité.

POIDS D'EAU RÉABSORBÉE POUR 100 GRAMMES D'EAU PERDUE
(à 15 degrés, dans une atmosphère saturée d'humidité)

OCRE	Tempér. à laquelle l'eau a été désy- dratée	Durée de la chauffe	EAU ABSORBÉE APRÈS					
			1 jour	2 jours	3 jours	5 jours	7 jours	15 jours
N° 1. Bourgogne	260°	6 h.	37	45	51	56	57	59
»	350°	6 h.	36	40	41	45	46,4	48
»	650°	2 h.	23,4	25	26	29,5	31	35
»	800°	1 h.	12,7	13,3	14,8	15,6	16,8	17,2
N° 2. Bourgogne	350°	6 h.	22	25	28	33	39	47
»	800°	1 h.	13,6	14,8	15,7	16,8	18	19
N° 3. Vaucluse	350°	6 h.	39,4	41	43	45	47,8	51
»	800°	1 h.	22,7	24,2	25	26,6	28	29
N° 4. Ru	350°	6 h.	47,2	49	51,5	54	57	58
»	800°	1 h.	27	29	31	34	36	41

Qualité des ocres obtenues. — Toutes les nuances produites sont très stables, même les couleurs jaune foncé et orange provenant d'une faible élévation de température.

La richesse de tons varie, comme je l'ai fait remarquer, avec la composition de la substance, son état physique, son origine et la nature du filon.

C'est ainsi que les ocres de Vaucluse ont toujours été considérées comme inférieures à celles de Bourgogne. Les « Vaucluse » jaune citron donnent à 700 degrés des tons jaune orange ; il est normal, en effet, que plus les couleurs jaunes primitives sont claires, plus les tons rouges correspondants tirent sur l'orangé. Les ocres jaune foncé, comme le n° 5 (ocre de Bilbao) donnent à 800 degrés un rouge brun. Les ocres 9, 1, 2 et 8, qui offraient les tons jaunes les plus chauds m'ont aussi donné les plus belles ocres rouges.

Par contre, l'ocre n° 4 (ocre de ru) qui est jaune foncé à froid, devient d'un rouge terne à haute température.

Il faut noter aussi que la coloration rouge des ocres ne dépend pas seulement de la *déshydratation* que l'on provoque par la chaleur, mais aussi de la grosseur du grain qui subit un faible retrait. Si on a la précaution de porphyriser très finement et pendant longtemps, au mortier d'agate, une ocre rouge foncé, on arrive à obtenir une coloration rouge orangé beaucoup plus pâle. C'est en somme le phénomène qu'a signalé Ostwald avec l'oxyde de mercure. Je n'ai pas pu arriver au jaune rouge, même en procédant par broyage et mise en suspension alternatifs, comme l'ont fait Woehler et Coudrea (1) pour l'oxyde de fer.

On peut se demander à quel phénomène sont dues les tonalités différentes obtenues en chauffant les ocres.

Woehler et Coudrea, qui ont publié un mémoire sur les diverses couleurs de l'oxyde de fer et la grosseur du grain produit, prétendent qu'on peut émettre deux hypothèses (en admettant toutefois une modification de la substance). Ou bien, c'est le grain qui a été modifié, ou bien le changement de coloration est dû à une modification allotropique de l'oxyde de fer dont la formation est favorisée catalytiquement par la présence des corps étrangers qui l'accompagnent. Une simple différence de coloration peut provenir d'ailleurs non d'une modification absolue du grain lui-même, mais d'un simple rapprochement, d'une agglomération de particules amorphes, surtout s'il s'agit de substances colloïdale.

APPLICATION DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

(Températures comprises entre 800 et 1600).

L'application des températures supérieures à 800 degrés donne lieu à des phénomènes intéressants.

1. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XXI, p. 481.

De 800 à 950 degrés, la nuance des ocres ne varie pas. Au delà de cette température, si on chauffe brusquement la substance, elle passe de la teinte rouge à la teinte noire de l'oxyde magnétique. Si on l'examine au moment de cette transformation, on trouve souvent un mélange de particules rouges et de particules noires, que l'on peut séparer au moyen d'un aimant qui enlève toutes les parties noires. Ce fait tient à ce que la matière a été chauffée irrégulièrement : une partie de l'ocre n'a pas encore été transformée.

Mais si au lieu de chauffer rapidement, à une température croissante, on amène graduellement et avec précaution l'ocre à la température de fusion de l'argent (960 degrés), la matière change d'aspect : elle perd la couleur rouge acquise par la première chauffe, pour devenir d'une nuance *jaune cachou*, paraissant ainsi revenir à la nuance primitive, mais avec des propriétés différentes.

Cette variété particulière de la matière, que j'appellerai *variété α* , ne se produit qu'entre des limites de température assez restreintes (50 degrés environ), et par une durée de chauffe n'excédant pas quarante à cinquante minutes ; à une température plus élevée, le produit noircit.

Des échantillons d'ocres que j'ai étudiés, ceux de Vaucluse et du Nivernais se prêtent facilement à cette transformation ; ceux de Bourgogne sont plus réfractaires. Néanmoins, j'ai pu obtenir la variété α avec les ocres de tous les gisements.

Il est essentiel que le four dont on fait usage soit à température constante pendant tout le temps de l'opération, dans ce but, on a intérêt à utiliser un appareil dont la température maxima qu'il puisse atteindre soit précisément celle que l'on désire obtenir. A cet effet, je me suis servi soit d'un four à mouffle approprié, soit du four électrique.

On peut aussi faire usage des nouveaux fours Méker,

mais il faut alors prendre beaucoup de précaution pour obtenir la variété α et retirer, à temps voulu, la substance du four qui atteint rapidement la température cherchée (960 degrés).

Si l'on enlève l'ocre au moment où elle est en pleine voie de transformation, elle est alors formée de deux zones bien distinctes : l'une est constituée par la modification rouge, non attirable à l'aimant, l'autre par la variété α , très fortement magnétique.

J'ai préparé ainsi plusieurs échantillons montrant, dans le même récipient, le passage d'une phase à l'autre.

La figure 1, p. 35, représente les deux modifications d'une ocre de Vaucluse JCLS, firme Jacques, Sauce et C^{ie}; la partie supérieure plus sombre est constituée par la variété α ; la partie inférieure plus claire, par la modification rouge; quelques grains rouges non encore transformés recouvrent jaune cachou.

Dans la figure 2, la transition est très nette; on est en présence d'une ocre du Nivernais, firme Dupuis et Texier, qui se prête facilement à la transformation.

Tandis qu'avec les ocre de Vaucluse et du Nivernais, la variété α se forme très aisément, elle ne se produit, avec les ocre de Bourgogne, qu'entre des limites de T plus rapprochées.

Cette étude a été étendue aux ocre rouges naturelles (connues dans le commerce sous le nom de *bol rouge*, *colcothar naturel*, *minium de fer*) que j'ai cherchées à ramener à la nuance jaune. J'ai employé à cet effet deux ocre rouges SLB et RVD de la Chapelle-aux-Pots, firme Soc. des Ocre de l'Oise, un minium de fer naturel du Nivernais, firme Dupuis et Texier, titrant 62 0/0 de Fe^2O^3 et un colcothar naturel de Montluçon titrant 73 0/0 de Fe^2O^3 ; toutes ces terres ont donné la couleur jaune cachou de la variété α .

La figure 4 représente un échantillon d'un colcothar de Montluçon ayant subi un commencement de changement de nuance à la partie inférieure gauche.

Par analogie, j'ai cherché à produire la même modification avec les oxydes ferriques préparés artificiellement, notamment avec les oxydes précipités du sulfate et du chlorure et avec le cohalthar ordinaire : aucune de ces substances ne donne la variété et suivant leur nature, elles prennent les couleurs rouge brun, violet et noir ; ces modifications ne sont pas attirables à l'aimant. Par contre, l'oxyde jaune obtenu par oxydation lente à l'air de l'hydrate ferreux (provenant de la précipitation du SO Fe en solution aqueuse par l'ammoniaque) donne à 950 degrés un oxyde très magnétique, mais cette substance est rouge brun et non jaune cachou.

PROPRIÉTÉS DES OCRES MODIFIÉES PAR LA CHALEUR ET
EN PARTICULIER DE LA VARIÉTÉ α

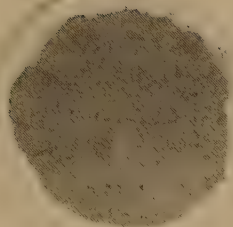
Les propriétés de la variété α diffèrent sensiblement de celles de l'ocre jaune naturelle et de celles de l'ocre « modification rouge ».

Portée à une température supérieure à 970 degrés, la variété α fonce et s'agglomère ; avec les ocres de Bourgogne, elle devient noire assez rapidement.

La figure 5 (p. 35), montre une ocre de Bourgogne J.F.L.S. qui a été portée rapidement à 1100 degrés ; dans cet échantillon, il existe les trois teintes des modifications rouge et noire et de la variété α qui forme un mince filet entre les deux premières.

Dans l'échantillon figure 4 (p. 35) (ocre de Bourgogne I.S., firme Lefranc), la substance a été chauffée à 1200 degrés pendant deux heures et a subi un commencement de fusion ; on voit nettement le retrait considérable qui s'est produit de la partie annulaire au centre.

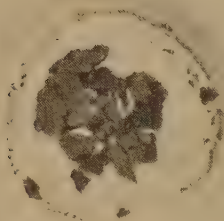
Au-dessus de 1200 degrés, les ocres fondent en une masse noirâtre spongieuse, pour donner à 1600 degrés un corps vitrifié noir de jais et d'une très grande dureté : il raye le verre.



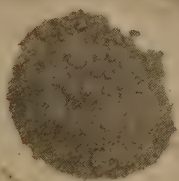
1



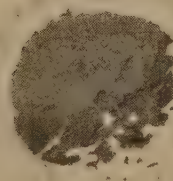
2



3



4



5

Il était intéressant de savoir à quelle température se produisait la décomposition de l'oxyde ferrique contenu dans l'ocre.

On pourrait croire que la modification allotropique obtenue à 960 degrés provient de la réduction de Fe^3O^3 et de sa transformation en Fe^3O^4 puisque l'aimant n'agit pas sur l'ocre rouge et attire violemment la variété α .

Or, le tableau ci-contre montre que la variété α ne renferme souvent pas plus d'oxyde ferreux que la variété rouge, quelquefois moins.

La décomposition de l'oxyde ferrique n'a lieu qu'au-dessus de 1050 à 1150 degrés, elle est très sensible et la proportion de Fe^3O^4 formé s'accroît avec la durée de la chauffe.

A 1600 degrés, la quantité de Fe^3O^4 obtenue augmente considérablement, mais l'oxyde ferrique n'est pas encore totalement décomposé.

Ces résultats concordent avec les récents travaux de Weiss (1) sur les oxydes de fer ; ce dernier, pour être sûr de chasser tout l'oxygène en excès a calciné de l'oxyde ferrique pur au chalumeau oxyhydrique ; il a dû porter la matière à une température supérieure à celle de la fusion du platine et chauffer assez longtemps pour obtenir Fe^3O^4 pur.

Hilpert (2) dit, à propos de l'oxyde ferrique, que la proportion de Fe^3O^4 formé à 1300 degrés ne dépasse pas 5 0/0 ; dans les ocres au contraire, cette proportion est beaucoup plus élevée puisque la transformation est déjà très avancée. Il faut remarquer que les résultats indiqués se rapportent à 100 grammes d'ocre et non à 100 gr. d'oxyde de fer.

Lumière. — Les différentes modifications allotropiques des ocres sont aussi solides à la lumière que les terres

1. *Journ. de Physique*, t. IX, mai 1910.

2. *D. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 4893, 1909.

qui les ont engendrées ; il est facile de s'en rendre compte en délayant un peu de la substance dans de l'huile de lin et faisant des applications sur des planchettes que l'on expose à la lumière.

Si on a soin de garder dans l'obscurité un double de ces planchettes, par comparaison, on se rendra compte de la non efficacité de la lumière.

GISEMENT	FIRME	NATURE DE LA MODIFICATION	FeO
Ocre de Bourgogne.	Jacques, Sauce et C ^{ie} .	Modification rouge.....	850° 0,22
		Variété α	950 0,26
		Modification obtenue à... 1200	5,89
		— ... 1600	6,20
Ocre de Vaucluse.	Jacques, Sauce et C ^{ie} .	Modification rouge.....	850° 0,74
		Variété α	950 1,03
		Modification obtenue à... 1200	5,44
		— ... 1600	5,74
Ocre de Bourgogne.	Lefranc.	Modification rouge.....	850° 0,65
		Variété α	950 0,62
		Modification obtenue à... 1200	6,77
		— ... 1600	7,47
Ocre de l'île d'Elbe.	D ^r Krantz.	Modification rouge... ..	850° 0,91
		Variété α	950 1,06
		Modification obtenue à... 1200	6,82
		— ... 1600	8,01

MODIFICATIONS DE MICROSTRUCTURES DES OCRES PAR L'ACTION DES HAUTES TEMPÉRATURES

M. Le Chatelier (1) a trouvé que pendant le chauffage de l'*argile*, il se produit non seulement des retards dans

1. C. R. Ac. des Sc., t. CIV, p. 1443 et 1517, 1887 (*Zeitsch. f. phys. Ch.*, t. I, p. 393, 1887).

l'échauffement qui correspondent au départ de l'eau, mais on peut constater aussi des accélérations subites qui indiquent des dégagements de chaleur.

Rohland (1), de son côté, suppose des réactions pyrochimiques et des modifications intramoléculaires pendant le durcissement des argiles par cuisson.

Abegg (2) dit, qu'en élevant la température à 1300 degrés, on a un sûr moyen d'enlever l'eau d'hydratation, mais il se demande si le départ de cette eau doit être considéré comme la cause du durcissement ou s'il n'y a point à considérer une réaction pyrochimique dont le processus est inconnu jusqu'ici.

En résumé, les observations de M. Le Chatelier montrent qu'en chauffant l'argile à un certain degré, il y a des transformations dans la substance argileuse, transformations qui ont lieu exothermiquement.

D'après Glasenapp (3), toutes les argiles deviendraient cristallines à haute température par dissociation de la matière argileuse Al^3O^3 , 2SiO^2 . La température nécessaire pour les argiles de provenances différentes varie avec leur roche mère ; elle oscille entre 1300 et 1600 degrés. La décomposition de l'argile provoquée par les hautes températures se poursuit de telle sorte que celle-ci se transforme en une masse fondamentale amorphe et vitreuse et une portion cristalline. Ce résultat paraît au moins surprenant.

Avec les ocres, on observe les phénomènes suivants : au-dessus de 1000 degrés ; la substance s'agglomère fortement et subit un commencement de fusion à 1200 degrés, comme je l'ai expliqué, p. 34. L'ocre n° 3 de Vaucluse cependant ne commence à fondre qu'au-dessus de 1300 degrés.

J'ai examiné au microscope les ocres n° 1 et 2 de

1. *Spreschaal*, p. 636, 1904.

2. *Handbuch d. an. Ch.*, t. III, p. 130.

3. *Tonindustrie Z.*, t. XXXI, p. 1167, 1909.

Bourgogne, préalablement chauffées à 1200 degrés pendant une heure dans un four Méker. On aperçoit une masse confuse noire au milieu d'une masse blanche amorphe et vitreuse.

A 1600 degrés, l'ocre noire, brillante, est d'une dureté telle qu'elle ne se laisse pas tailler et qu'on la réduit difficilement en fragments. Au microscope, on observe une matière homogène, uniformément noire et amorphe:

ACTION DES ACIDES

Tandis que, dans les ocres jaunes et rouges, le fer est soluble dans les acides ; dans la variété α et les autres modifications, il est insoluble, même à chaud, sauf dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. Ces modifications, chauffées en tube scellé, pendant vingt-quatre heures, à 210 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, ne se dissolvent pas.

On utilisera donc, pour l'analyse, un mélange d'acide chlorhydrique (2 p.) et d'acide fluorhydrique (1 p.) ; pour éviter l'oxydation du fer (*ferreux*), on opère dans un vase fermé en platine dans lequel on fait passer un courant d'anhydride carbonique.

La méthode préconisée habituellement est assez longue : la capsule est placée dans une boîte en plomb chauffée au bain de paraffine ; la boîte en question porte un couvercle dans lequel on a ménagé une ouverture pour le passage de l'anhydride carbonique (1).

Ce procédé est long et incommode. J'arrive à des résultats très concordants en procédant de la manière suivante : on chauffe la capsule de platine au bain-marie ; avant et pendant le chauffage, on fait passer un

1. Treadwell, Analyse quantitative, p. 468. — Cooke, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XLIV, p. 397, 1867.

courant d'anhydride carbonique dans le récipient. A cet effet, la capsule devra être munie d'un couvercle s'adaptant parfaitement, au centre de ce couvercle une ouverture livrera passage à un tube également en platine par lequel arrivera le courant d'anhydride carbonique ; le tube sera maintenu un peu au-dessus de la surface du liquide : l'attaque de la substance s'opère ainsi dans un milieu absolument privé d'air. Pour les ocre, vingt minutes suffisent pour que l'attaque soit complète.

Il n'y a plus qu'à verser le contenu de la capsule dans un grand verre d'eau bouillie et à titrer au permanganate.

La présence d'acide fluorhydrique gênant le titrage du fer au permanganate, on remédie à cette difficulté soit en ajoutant une quantité suffisante de phosphate de calcium pour précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium (1) soit en ajoutant, à la solution à titrer, 1 à 2 grammes de sulfate de potassium ou de sodium (2).

RETRAIT

De même que certains oxydes réfractaires (alumine, magnésie, glucine, oxydes de fer) (3), les ocre chauffées au-dessus de 900 degrés subissent un retrait très notable qui est accompagné d'une diminution de poids très peu sensible et qui diffère par là du faible retrait qu'elles subissent par déshydratation à plus basse température. Cette propriété peut se constater facilement en remplissant d'ocre (primitivement portée à 800 degrés) un tube de quartz. En élevant progressivement la température jusqu'à 1100 degrés et examinant ensuite le contenu du tube, on constate que les particules se sont

1. Gage, *Ann. Chem. soc.*, t. XXXI, p. 584, 1909.

2. Dittrich, *Ber. über die Versammlungen d. oberrheinischen geol. Vereines*, t. XLIII, p. 92, 1910.

3. Richard Lucas, *Zeit. phys. Ch.*, t. LII, p. 327, 1905.

fortement agglomérées et forment un cylindre compact dont les dimensions sont très réduites par rapport aux dimensions primitives. Pour évaluer aussi exactement que possible la valeur de ce retrait, j'ai opéré comme il suit : au moyen de la presse à pastiller de Freundler (1), j'ai préparé des comprimés cylindriques d'ocres de différentes provenances. Après les avoir portés à 800 degrés et les avoir mesurés exactement à 1/10 de millimètre près, au moyen d'un palmer, dans le sens longitudinal et dans le sens diamétral, je les ai portés successivement à des températures croissantes jusqu'à 1200 degrés. Les retraits observés sont les suivants :

Substances étudiées	Tempé- rature	Durée de la chauffe	Retrait linéaire p. 100 dans le sens longitudinal	Retrait linéaire p. 100 dans le sens diamétral
Ocre n° 1...	900°	20 minut.	1,32	1,43
— ...	1000	—	6,44	7,21
— ...	1100	—	8,28	8,93
— ...	1200	—	8,68	9,00
Ocre n° 2...	900	—	1,83	2,10
— ...	1000	—	6,40	7,42
— ...	1100	—	8,41	8,96
— ...	1200	—	8,68	8,98
Ocre n° 3...	900	—	1,10	1,21
— ...	1000	—	6,60	7,32
— ...	1100	—	8,17	8,84
— ...	1200	—	8,42	8,86

On voit que le retrait croît d'abord rapidement en même temps que la température, puis tend vers une valeur limite. J'ai remarqué, en outre, que le retrait croît aussi avec la vitesse du chauffage, pour les températures comprises entre 900 et 1100 degrés.

D'une façon générale, le retrait linéaire est plus grand dans le sens diamétral que dans le sens longitu-

1. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 482-4813, 1904.

dinal : la différence est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Bien entendu, à mesure que la température croît, le produit devient de plus en plus dur et par suite moins poreux.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES OCRES

GÉNÉRALITÉS

Les variations brusques des propriétés magnétiques semblent correspondre à de véritables changements d'état, qui modifient les propriétés de la substance : couleur, densité, texture, résistance aux acides, dilatation, etc.

Les propriétés magnétiques tiennent au mode de groupement des atomes et on peut souvent, de la variation des propriétés magnétiques, conclure à la variation de la constitution chimique (1).

C'est ainsi que l'étude des propriétés magnétiques, appliquée aux combinaisons chimiques, a aidé MM. Le Chatelier et Wologdine (2) à déterminer nettement, parmi les nombreux phosphures de fer décrits jusqu'à ce jour, quels étaient ceux qui existaient réellement.

J'ai étudié parallèlement les variations des propriétés magnétiques des hydrates ferriques naturels purs et celles des ocres. Il semble, *a priori*, assez logique que les phénomènes constatés chez les ocres se reproduisent avec des hydrates cristallisés, tels que la goëthite et la turgite.

Jusqu'à ce jour, on ne trouve aucune mesure magnétique sur ces minéraux.

Par contre, un certain nombre de travaux ont été

1. Wiedmann, *Pogg., Ann.*, t. CXXVI, p. 433. — Wiedmann, *Ann.*, t. V.

2. C. R., t. CXLIX, p. 709, 1909.

publiés sur quelques oxydes ferriques, tels que le fer oligiste et la magnétite.

Curie (1) a constaté que, dans la magnétite, de 550 à 1370 degrés, le coefficient d'aimantation est indépendant du champ et décroît quand la température s'élève.

Weiss (2) opérant sur des cristaux, a étudié les variations de l'aimantation suivant la direction.

Westmann (3) a montré que le *fer oligiste* est paramagnétique dans toutes les directions ; sa susceptibilité magnétique dans le plan principal de symétrie est le 1000 ou 2/1000 de la susceptibilité du fer ordinaire.

Pour l'*hématite*, l'intensité de l'aimantation croît d'abord moins rapidement que le champ, puis plus rapidement, puis de nouveau moins rapidement, c'est-à-dire que l'allure de la courbe est celle qui caractérise les corps magnétiques (Abt, (4)).

J'ai mesuré les coefficients d'aimantation de l'hématite brune, de la goëthite, de la turgite et des ocres dans les conditions suivantes :

J'ai opéré sur des échantillons chauffés primitivement à 500, 600, 900, 950, 1100, 1600 degrés et ai cherché de quelle façon variait le coefficient magnétique.

Pour effectuer ces mesures, je me suis servi de la balance Curie-Chéneveau à amortisseur magnétique.

Bien que cet appareil soit destiné surtout à mesurer le coefficient d'aimantation spécifique des corps faiblement magnétiques et diamagnétiques, j'ai pu m'en servir pour les substances fortement magnétiques en les broyant avec de l'alumine en poudre de manière que le mélange soit aussi homogène que possible.

W. Trenkle (5) a d'ailleurs déjà employé ce procédé

1. *Journal de Physique*, t. IV, p. 271, 1895.

2. *Journ. Physique*, (3) t. V, p. 433, 1896.

3. *Upsala, Universitets Arskrift*, 1896.

4. *Wiedemann's Annalen*, t. LXVIII, p. 658, 1899.

5. *Annalen du Physik*, t. IX, p. 672, 1906.

pour mesurer au magnétomètre, l'intensité de l'aimantation de la limaille de fer.

Pour obtenir des résultats aussi rigoureux que possible, j'ai fait plusieurs mesures pour chaque échantillon et ai pris la moyenne. D'autre part, l'aimant utilisé, dans la balance Curie-Chéneveau, étant à faible champ magnétique, l'eau (prise ordinairement comme terme de comparaison) a été remplacée ici par du sulfate de cuivre.

Rappelons, en passant, le principe de l'appareil Curie-Chéneveau :

On utilise dans ces mesures la force qui s'exerce sur un corps lorsqu'il est placé dans un champ magnétique qui n'est pas uniforme. Le champ magnétique est créé par un aimant mobile, de forme annulaire à entrefer assez étroit.

Il existe deux positions de l'aimant pour lesquelles les forces magnétiques agissantes, égales, et de signes contraires, sont maximum. Les déviations sont aussi maximum à ce moment. On mesure leur différence Δ en opérant avec une masse m du corps. Soit Δ' le résultat d'une mesure analogue faite avec une masse m' d'eau, Δ'' la mesure lorsqu'on opère avec le tube de verre seul, K le coefficient d'aimantation spécifique du corps, K' celui de l'eau, m a :

$$(1) \quad \frac{K}{K'} = \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \times \frac{m'}{m} = v$$

Δ , Δ' , Δ'' doivent être pris comme positifs ou négatifs suivant que le tube est attiré ou repoussé. On admet pour l'eau :

$$K' = -0,79 \times 10^{-6} \text{ (Curie)}$$

La formule (1) n'est qu'approchée, elle ne tient pas compte du magnétisme de l'air. La formule exacte corrigée donne :

$$(2) \frac{K}{K'} = v \left[1 + 0,039 \left(\frac{1}{vD} + 1 \right) \right]$$

D = densité du corps.

Dans le cas d'un mélange de deux corps, si x est la proportion en poids 0/0 de l'un des corps, on déduira le coefficient d'aimantation K' de ce corps, du coefficient K du mélange par la formule générale :

$$100 K = K'x + (100 - x) K''$$

K'' représente le coefficient du deuxième corps mélangé.

MESURES MAGNÉTIQUES

Les substances, très finement porphyrisées, ont été portées successivement à 500, 700, 900, 950, 1000 degrés, au four électrique et maintenues pendant un quart d'heure à chacune de ces températures. Au-dessus de 950-1000 degrés, l'oxyde ferrique commence à se décomposer.

I. — **Gœthite** $2 \text{Fe}^3\text{O}^3, 2 \text{H}^2\text{O}$

La gœthite étudiée, de la maison Stuer, provient de Cornouailles (Restornel Iron Mine).

Sa composition est la suivante :

$$\text{Fe}^3\text{O}^3 = 89,50$$

$$\text{H}^2\text{O} = 10,42$$

Les cristaux, de couleur brun noirâtre et d'aspect brillant ont une poussière jaune qui prend, sous l'action de la chaleur, une belle nuance rouge violet, dont la teinte se modifie à mesure que la température s'élève et passe par de très beaux tons chauds, depuis le rouge jusqu'au brun.

La densité de l'échantillon étudié est de 4, 32.

Porté graduellement de 500 à 1050 degrés : je n'ai trouvé aucun point de transformation analogue à celui que j'ai observé pour les ocres (variété α).

Les mesures ont donné les résultats suivants :

Gœthite

I. — Cristaux porphyrisés : poudre jaune naturelle

Divisions :

Substance Δ	= 20,9	pois de la substance m	= 0,839
SO ⁴ Cu Δ'_1	= 3,8	pois de SO ⁴ Cu m'_1	= 0,619
Verre Δ''	= 0,25	Densité	= 4,32

$$K'_1 = K' (-9,57) \left\{ \begin{array}{l} K = \text{coefficient magnétique de la substance.} \\ K'_1 = \text{coefficient magnétique du SO}^4\text{Cu} = 7,56 \times 10^{-6} \\ K' = \text{coefficient magnétique de l'eau} = 0,79 \times 10^{-6} \end{array} \right.$$

$$v_1 = \frac{K}{K'_1} = \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta'_1 - \Delta''} \times \frac{m'_1}{m} = \frac{21,15}{4,05} \times \frac{0,619}{0,839} = + 3,870$$

et par rapport à l'eau :

$$v = \frac{K}{K'} = 3,870 (-9,57) = - 37,03$$

et en tenant compte du magnétisme de l'air :

$$v = \frac{K}{K'} (\text{corrigé}) = - 37,03 \left[1 + 0,039 \left(\frac{1}{- 37,03 \times 4,32} + 1 \right) \right]$$

$$= - 38,48$$

d'où $K = - 38,48 (- 0,79) \times 10^{-6}$

$$K = + 30,39 \times 10^{-6}$$

II. — Gœthite préalablement chauffée à 900°

Δ	= 15,60	m	= 0,418
Δ'_1	= + 4,5	m'_1	= 0,674
Δ''	= - 0,35		

$$\begin{aligned} \text{d'où } K &= -52,79 (-0,79) \times 10^{-6} \\ K &= +41,70 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

III. — *Gæthite préalablement chauffée à 950'*

$$\begin{aligned} \Delta &= 16,1 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m &= 0,353 \\ \Delta'' &= -0,3 & m'_1 &= 0,665 \\ K &= -65,02 (-0,79) \times 10^{-6} \\ K &= 51,46 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

IV. — *Gæthite préalablement chauffée à 1.000'*

$$\begin{aligned} \Delta &= 36,7 & m &= 0,724 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,665 \\ \Delta'' &= -0,4 \\ K &= -72,96 (-0,79) \times 10^{-6} \\ K &= 57,63 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

V. — *Gæthite préalablement chauffée à 1.050'*

$$\begin{aligned} \Delta &= 30,4 & m &= 0,571 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,674 \\ \Delta'' &= -0,35 \\ K &= 59,75 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Turgite $2\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$

La turgite est un minéral très rare qui répond à la formule : $2\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$.

M. Stuer a pu me procurer un bel échantillon provenant du Cumberland.

Comme la gæthite, cet échantillon, après avoir été finement porphyrisé au mortier d'agate a été porté successivement à des températures croissantes ; 500, 900, 950, 1000 degrés. Les coefficients magnétiques ont été déterminés pour chacune de ces variétés.

Le minéral de couleur rouge noirâtre donne une poudre nettement rouge, dont la teinte se modifie peu sous l'action de la chaleur. On obtient des tons plus beaux qu'avec les ocres, mais moins chauds et moins variés qu'avec la goëthite.

La densité de l'échantillon étudié, est 4,63.

Turgite, $2 \text{ Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$

I. — Cristaux porphyrisés ; poudre naturelle

$$\begin{aligned}\Delta &= + 36,6 \\ \Delta'_1 &= 4,9 & m &= 0,871 \\ \Delta'' &= - 0,35 & m'_1 &= 0,736 & D &= 4,63 \\ \text{d'où } K &= - 58,47 (- 0,79) \times 10^{-6} \\ &= 46,19 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

II. — Turgite préalablement chauffée à 500'

$$\begin{aligned}\Delta &= 30,9 & m &= 0,755 \\ \Delta'_1 &= 4,8 & m'_1 &= 0,736 \\ \Delta'' &= - 0,3 \\ K &= - 58,83 (- 0,79) \times 10^{-6} \\ K &= 46,47 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

III. — Turgite préalablement chauffée à + 900°

$$\begin{aligned}\Delta &= 46,4 & m &= 1,019 \\ \Delta'_1 &= 4,8 & m'_1 &= 0,747 \\ \Delta'' &= - 0,3 \\ K &= - 66,32 (- 0,79) 10^{-6} \\ &= 52,40 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

IV. — Turgite préalablement chauffée à + 1000°

$$\begin{aligned}\Delta &= 42 & m &= 0,600 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,665 \\ \Delta'' &= - 4,4 \\ K &= - 100,72 (- 0,79) 10^{-6} \\ &= + 79,57 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

Hématite brune

Origine : Nassau

L'Hématite brune ou *limonite* est l'hydrate ferrique naturel se rapprochant le plus de l'*ocre*.

Les ocres peuvent en effet, être considérées comme des variétés de limonite où la proportion d'oxyde ferrique descend à 12 0/0.

L'échantillon d'hématite que j'ai étudié provient du Nassau ; il forme une masse fibreuse. Sa poussière jaune brun à froid, vire au marron violet de 400 à 700 degrés ; à 900 degrés, elle est brun noirâtre ; à 950 degrés, elle est un peu plus foncée et devient comme les ocres très fortement magnétiques à cette température.

Pour pouvoir mesurer le coefficient d'aimantation de cette dernière variété, à la balance Curie-Chéneveau, j'ai dû la diluer dans l'alumine calcinée, dans la proportion de 1 pour 500 ; j'ai fait plusieurs mesures et ai pris la moyenne. Pour que le mélange soit aussi homogène que possible, il a été broyé au mortier en poudre impalpable.

I. — Cristaux porphyrisés, poudre brune naturelle

$$\Delta = 14,8 \quad m = 0,643$$

$$\Delta'_1 = 4,8 \quad m'_1 = 0,736$$

$$\Delta'' = 0,3$$

$$K = - 32,92 (- 0,79) \times 10^{-6}$$

$$K = 23,98 \times 10^{-6}$$

II. — Hématite brune préalablement chauffée à + 500°

$$\Delta = 12,4 \quad m = 0,534$$

$$\Delta'_1 = 4,8 \quad m'_1 = 0,736$$

$$\Delta'' = - 0,3$$

$$K = - 34,03 (- 0,79) \times 10^{-6}$$

$$= 26,89 \times 10^{-6}$$

III. — *Hématite brune préalablement chauffée à 700°*

$$\begin{aligned}
 \Delta &= 26,1 & m &= 0,865 \\
 \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,541 \\
 \Delta'' &= -0,4 \\
 K &= -57,27 (-0,79) \times 10^{-6} \\
 K &= 45,25 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

IV. — *Hématite brune préalablement chauffée à 900°*

$$\begin{aligned}
 \Delta &= 67,4 & m &= 0,690 \\
 \Delta'_1 &= 4,4 & m'_1 &= 0,674 \\
 \Delta'' &= -0,35 \\
 K &= -137,41 (-0,79) \times 10^{-6} \\
 &= 108,55 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

V. — *Hématite brune préalablement chauffée à 950°*

Le produit a été mélangé intimement avec de l'alumine dans la proportion de 1 pour 500.

$$\begin{aligned}
 \Delta &= 8,3 & m &= 0,396 \\
 \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,665 \\
 \Delta'' &= -0,3 & D &= 3,96 \\
 v_1 = \frac{K}{K_1} &= \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta'_1 - \Delta''} \times \frac{m'_1}{m} = \frac{8,8}{4,7} \times \frac{0,665}{0,396} = 2,07
 \end{aligned}$$

par rapport à l'eau :

$$v = \frac{K}{K_1} = 2,07 (-9,57) = -19,81$$

c'est-à-dire en tenant compte du magnétisme de l'air :

$$\begin{aligned}
 v = \frac{K}{K_1} \text{ (corrigé)} &= -19,81 \left[1 + 0,039 \left(\frac{1}{-19,81 \times 3,96} + 1 \right) \right] \\
 &= -20,58 \\
 K &= -20,58 (-0,79) 10^{-6} \\
 K &= 16,258 \times 10^{-6}
 \end{aligned}$$

En appliquant la formule générale des mélanges, on déduit le coefficient K_1 de l'hématite :

$$1000 K = K_1 x + (1000 - x) K'_2$$

x étant la proportion en poids pour 1000 de l'ocre. K'_2 , le coefficient de l'alumine incorporée et déterminé une fois pour toutes = 2,79.

$$\begin{aligned} 1000 K &= K_1 \times 2 + (1000 - 2) K'_2 \\ 1000 \times 16,238 \times 10^{-6} &= K_1 \times 2 + 998 \times 2,79 \times 10^{-6} \\ 16238 \times 10^{-6} &= K_1 \times 2 + 2784 \times 10^{-6} \\ K_1 &= \frac{(16238 - 2784) 10^{-6}}{2} \\ K &= 6737 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Ocre transparente (Bourgogne) Lefranc

I. — Ocre jaune naturelle

$$\begin{aligned} \Delta &= 11,7 & m &= 0,261 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,665 \\ \Delta'' &= -0,3 & D &= 3,15 \\ K &= -67,41 (-0,79) 10^{-6} \\ &= 53,25 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

II. — Ocre transparente (Bourgogne) préalablement chauffée à $+500^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta &= 19,5 & m &= 0,317 \\ \Delta'_1 &= 3,8 & m'_1 &= 0,619 \\ \Delta'' &= -0,25 \\ K &= -94,84 (0,79) 10^{-6} \\ K &= +74,92 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Ocre transparente (Bourgogne) préalablement chauffée à 700°

$$\begin{aligned} \Delta &= 23,8 \\ \Delta'_1 &= 4,8 & m &= 0,233 \\ \Delta'' &= -0,3 & m'_1 &= 0,736 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K &= - 147,26 (- 0,79) \times 10^{-6} \\ &= 116,33 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

*Ocre transparente (Bourgogne) préalablement
chauffée à 900°*

$$\begin{aligned} \Delta &= 31,8 & m &= 0,1435 \\ \Delta'_1 &= 4,4 & m'_1 &= 0,674 \\ \Delta'' &= - 0,33 \\ K &= - 299,97 \times 10^{-6} (- 0,79) \\ K &= 236,97 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

*Ocre transparente (de B) préalablement chauffée à 950°
(Variété α)*

La substance, devenue très magnétique, a dû être
mélangée à de l'alumine dans la proportion de 1 0/00.

Résultats

$$\begin{aligned} \Delta &= 36,4 & m &= 0,504 \\ \Delta'_1 &= 3,8 & m'_1 &= 0,619 \\ \Delta'' &= - 0,23 & D &= 3,89 \\ K &= - 109,57 (- 0,79) 10^{-6} = 86,560 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

En appliquant la formule générale des mélanges, on
déduit le coefficient K, de l'ocre étudiée :

$$1000 K = K_1 x + (1000 - x) K'_2$$

x étant la proportion en poids pour 100 de l'ocre, K'_2 le
coefficient de $Al^2O^3 = 2,79$.

$$\begin{aligned} 1000 K &= K_1 \times 1 + 999 \times 2,79 \times 10^{-6} \\ 1000 \times 86,560 \times 10^{-6} &= K_1 + 2787 \times 10^{-6} \\ K_1 &= 83773 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Ocre de Bourgogne I S Lefranc**I. — Ocre jaune naturelle**

$$\begin{array}{ll} \Delta = 7,2 & m = 0,237 \\ \Delta'_1 = 4,8 & m'_1 = 0,736 \\ \Delta'' = -0,3 & D = 3,14 \end{array}$$

$$\begin{aligned} K &= -45,24 (-0,79) 10^{-6} \\ &= 35,74 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

**II. — Ocre de Bourgogne I S préalablement chauffée
à 900°**

$$\begin{array}{ll} \Delta = 5,1 & m = 0,305 \\ \Delta'_1 = 4,8 & m'_1 = 0,736 \\ \Delta'' = -0,3 & D = 3,16 \end{array}$$

$$\begin{aligned} K &= -25,15 (-0,79) 10^{-6} \\ &= +49,87 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

**III. — Ocre de Bourgogne I S, préalablement chauffée
à 950°***(Variété α)*

La substance, très magnétique, a été mélangée à de l'alumine, dans la proportion de 1 0/00 :

$$\begin{array}{ll} \Delta = 15 & m = 0,509 \\ \Delta'_1 = 4,8 & m'_1 = 0,749 \\ \Delta'' = -0,3 & D = 3,19 \end{array}$$

$$\begin{aligned} K &= -43,83 (-0,79) 10^{-6} \\ &= +34,625 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

En appliquant la formule générale des mélanges, on déduit le coefficient K_1 de l'ocre étudiée :

$$1000 K = K_1 x + (1000 - x) K_2$$

x étant la proportion en poids pour 1000 de l'ocre,
 R' , étant le coefficient magnétique de l'alumine = 2,79,
 d'où :

$$K_1 = 31838 \times 10^{-6}$$

IV. — *Ocre de Bourgogne I S, préalablement chauffée
 à 1150°*

$$\begin{array}{ll} \Delta = 14,2 & m = 0,434 \\ \Delta'_1 = 4,8 & m'_1 = 0,749 \\ \Delta'' = -0,3 \end{array}$$

Dilution dans Al^3O^3 1 0/00.

On déduit :

$$K = 48,523 \times 10^{-6}$$

et

$$K_1 = 4573 \times 10^{-6}$$

Ocre de Vaucluse J. F. L. S. Jacques et Sauce

I. — *Ocre jaune naturelle*

$$\begin{array}{ll} \Delta = 14,8 & m = 0,512 \\ \Delta'_1 = 3,8 & m'_1 = 0,619 \\ \Delta'' = -0,25 & D = 3,75 \end{array}$$

$$K = -44,24 (-0,79) \times 10^{-6}$$

$$K = 34,95 \times 10^{-6}$$

II. — *Ocre (Vaucluse) préalablement chauffée à 900°*

$$\begin{array}{ll} \Delta = 3,2 & m = 0,479 \\ \Delta'_1 = 4,8 & m'_1 = 0,749 \\ \Delta'' = -0,3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} K &= -10,64 (-0,79) 10^{-6} \\ &= 8,40 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

III. — *Ocre (Vaucluse) préalablement chauffée à 950°*
(Variété α)

$$\begin{aligned}\Delta &= 15,2 & m &= 0,495 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,541 \\ \Delta'' &= -0,4 & D &= 3,77 \\ K &= -36,39 (-0,79) \times 10^{-6} \\ &= +28,749 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

En appliquant la formule générale des mélanges, on déduit le coefficient K_1 de l'ocre étudiée :

$$1000 K = K_1 x + (1000 - x) K'_2$$

x étant la proportion en poids pour 1000 de l'ocre :

K'_2 étant le coefficient de l'alumine = 2,79 :

d'où :

$$K_1 = 25.962 \times 10^{-6}$$

IV. — *Ocre (Vaucluse) préalablement chauffée à 1150°*

Dilution dans l'alumine à 1 pour 100.

$$\begin{aligned}\Delta &= 4,5 & m &= 0,544 \\ \Delta'_1 &= 4,2 & m'_1 &= 0,541 \\ \Delta'' &= -0,4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{On déduit : } K &= 8,31 \times 10^{-6} \\ \text{et : } K_1 &= 552,90 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

TABEAU DES COEFFICIENTS MAGNÉTIQUES

DE QUELQUES HYDRATES FERRIQUES NATURELS

NATURE DES MINÉRAIS	NATUREL PULVÉRISÉ	LA SUBSTANCE A ÉTÉ PRÉALABLEMENT PORTÉE A				
		500°	700°	900°	980°	1080°
GOËTHITE..... (Cornouailles)	$30,39 \times 10^{-6}$	»	»	$44,70 \times 10^{-6}$	$51,46 \times 10^{-6}$	$59,75 \times 10^{-6}$
TURGITE..... (Cumberland)	$46,49 \times 10^{-6}$	$46,47 \times 10^{-6}$	»	$52,40 \times 10^{-6}$	»	(1000°) $79,57 \times 10^{-6}$
HÉMATITE BRUNE..... (Nassau)	$25,98 \times 10^{-6}$	$26,89 \times 10^{-6}$	$45,25 \times 10^{-6}$	$108,55 \times 10^{-6}$	6737×10^{-6}	»
OCRE TRANSPARENT..... (Bourgogne)	$53,25 \times 10^{-6}$	$74,92 \times 10^{-6}$	$116,33 \times 10^{-6}$	$236,97 \times 10^{-6}$	83773×10^{-6}	»
OCRE I. S..... (Bourgogne)	$35,74 \times 10^{-6}$	»	$13,36 \times 10^{-6}$	$19,87 \times 10^{-6}$	31838×10^{-6}	(1150°) 4373×10^{-6}
OCRE J. F. L. S..... (Vauchise)	$34,95 \times 10^{-6}$	»	$8,09 \times 10^{-6}$	$8,40 \times 10^{-6}$	25962×10^{-6}	(1400°) $532,90 \times 10^{-6}$

CONCLUSIONS

Des mesures magnétiques précédentes, il résulte que les hydrates ferriques naturels étudiés ont un coefficient magnétique peu élevé.

Ce coefficient varie lorsque les substances ont été préalablement portées à des températures diverses.

Pour la gœlthite et la turgite, bien qu'il varie avec l'accroissement de température, il reste relativement faible même lorsque la substance a été préalablement chauffée entre 900 et 1050 degrés.

Pour l'hématite brune et les ocres, le coefficient magnétique varie assez peu jusqu'à 950 degrés; mais à cette température, il devient de soixante-dix à quatre mille fois plus grand.

De ce fait, l'hématite brune est l'hydrate ferrique qui paraît le plus se rapprocher des ocres; mais, tandis que les ocres subissent une modification dans leur nuance (rouges à 900 degrés, elles sont jaune cachou à 950 degrés — variété α), l'hématite brune garde la teinte brun noirâtre qu'elle avait à 900 degrés.

Pour la variété α des ocres, il était naturel de penser que Fe^2O^3 est partiellement transformé en Fe^3O^4 , ce qui expliquerait ainsi les propriétés magnétiques qui se développent à 950 degrés; mais l'expérience montre que la variété α contient quelquefois moins de FeO que la variété rouge. Le pouvoir magnétique très élevé de la variété α semble donc dû à une transformation moléculaire de l'oxyde ferrique, plutôt qu'à une décomposition des matières en présence.

Malagutti (1) avait d'ailleurs remarqué que les dépôts ocreux qui existent dans les eaux ferrugineuses carbonatées deviennent magnétiques quand on les chauffe à l'air, mais on ne trouve dans son mémoire aucune donnée

1. Ann. Ch. Ph., t. LXIX, p. 214.

sur la température. Il fut surpris de ne pas trouver la moindre trace de FeO , ni de fer métallique. Le dépôt était formé de 80 0/0 de Fe^2O^3 . Lallemand (1) montrait un peu plus tard que le sesquioxyde de fer pourrait avoir une puissance magnétique égale à celle de l'oxyde salin.

Si on mesure le coefficient magnétique des ocre^s préalablement chauffées à 1100-1200 degrés, on trouve qu'il est devenu de dix à cinquante fois plus faible que celui de la modification α . Il s'accroît graduellement ensuite au fur et à mesure qu'on a élevé la température, puisque la substance s'enrichit en Fe^3O^4 . A 1600 degrés tous les hydrates ferriques naturels sont, en effet, plus ou moins complètement transformés en oxydes salins magnétiques (Fe^3O^4).

1. *Ann. Ch. Ph.*, t. LXIX, p. 223.

TROISIÈME PARTIE

ADSORPTION DES MATIÈRES COLORANTES

PAR LES OCREs

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

On peut déduire en partie les lois de l'adsorption de la théorie de Gibbs et des résultats de Van Bemmelen et de Freundlich, à savoir que tous les corps qui abaissent la tension superficielle de l'eau sont adsorbés.

Si certaines matières ont la propriété de se concentrer tout particulièrement au voisinage de certaines surfaces de séparation, on les enlèvera à la solution où elles se trouvent en créant précisément dans cette solution de ces surfaces de séparation : c'est ce qui se produira avec les matières colorantes et les ocre^s finement broyées ; entre la partie qui reste en solution et celle qui est adsorbée par les ocre^s, il s'établit un certain équilibre.

Les résultats d'un grand nombre d'adsorptions sont assez bien représentés par l'équation de Freundlich

$$u = Kx_p$$

où K et p sont des constantes caractéristiques du corps adsorbable par un adsorbant donné, mais cette relation ne rend pas compte du *maximum* d'adsorption.

En réalité, l'expérience seule indique la formule à choisir qui variera généralement avec chaque cas parti-

culier. D'après Grumbach (1), l'équation de Freundlich ne pourra être appliquée que pour les concentrations faibles où on ne rencontrera pas de maximum d'adsorption.

Plusieurs explications ont été données des phénomènes d'adsorption. Certains prétendent qu'il y a simple adhérence physique. D'autres pensent, comme nous le verrons plus loin, que l'adsorption est due à la formation d'hydrates colloïdaux.

Un certain nombre de travaux ont été publiés sur l'adsorption des matières colorantes par les silicates (2), les hydrates d'alumines et de fer, les argiles (3). Rohland (4) pense que la fixation des matières colorantes complexes (bleu d'aniline, bleu de Berlin, vert malachite) sur l'argile est possible par suite de la formation d'hydrates colloïdaux (silice hydratée, oxyde de fer, alumine). Ashley (5) a classé toute une série d'argiles américaines, d'après l'adsorption des matières colorantes, c'est-à-dire d'après leur plasticité. Les grains qui constituent l'argile seraient enveloppés d'une couche de colloïde (silicate, hydrate de Si, Fe, Mn, Al). L'union des grains et des colloïdes serait en outre dans une proportion telle qu'en amenant la substance à un grand état de finesse, puis en la renouvelant, on obtient une matière plastique. Or, d'après l'auteur, les colloïdes absorbent, attirent en eux les substances qui se trouvent extérieurement en solution ou en suspension. Les argiles adsorbent ainsi les matières colorantes.

La nature du colorant doit influencer aussi notablement sur les résultats obtenus. D'après le nombre de micelles

1. *Jour. Phys.*, t. II, p. 283, 1912.

2. Suida, *Mon. f. Chem.*, t. XXV, p. 1107, 1904.

3. Rohland, *Zeit., f. Chem. und Ind. Kolloïd*, t. II, p. 177, 1907.
Zeit. anorg. Ch., t. LXV, p. 108, 1909.

4. *Zeit. anorg. Chem.*, t. VI, p. 46-48, 1907.

5. Ashley, *Chem. Soc.*, p. 50, 1909.

contenues dans les solutions de matières colorantes, Pelet-Jolivet et Wild (1) ont classé ces solutions en colloïdales, peu colloïdales et non colloïdales, mais en réalité la présence du nombre plus ou moins grand de micelles est de peu d'importance, car sous l'action des absorbants ou des électrolytes, les matières colorantes en solution passent facilement à l'état colloïdal. Cette coagulation colloïdale doit aussi vraisemblablement favoriser l'adsorption.

Pour interpréter l'adsorption des matières colorantes par les ocre, on doit se demander si la réaction, qui se produit entre le colorant et l'ocre, est unique ou multiple et chercher quel est le rôle joué par l'eau dans les transpositions possibles. Il est difficile d'être fixé nettement : on constate que le corps insoluble (ocre) et le corps soluble (matière colorante) s'unissent de manière à ce que le lavage ne peut plus les séparer. La matière colorante en perdant sa solubilité a acquis l'adhérence au corps insoluble ; mais les deux corps ont gardé toutes leurs propriétés physiques et chimiques. Un nouveau dissolvant peut de nouveau les séparer sans altération. Rosensthiel (2) a montré que, parmi les facteurs entrant en jeu, l'affinité intervient et que souvent même il y a combinaison « superficielle » en proportions définies. La couche colorée enveloppe la substance comme d'une gaine et y est adhérente ; l'ensemble conserve la cohésion primitive.

Dans le cas qui nous occupe, la teinture de l'ocre serait donc due à une simple cohésion. L'adhérence est une forme de cohésion ; or, M. Bary (3) a en quelque sorte défini tout récemment l'adsorption comme le résultat du contraste entre les *forces adhésives* et la force d'*affinité*. Bien qu'il y ait des circonstances où la distinc-

1. *B. Soc. Ch.*, t. III, p. 1090, 1908

2. *Bull. Soc. Ch.*, 5, p. 802, 1909.

3. Procès-verbal de la Soc. de chimie physique, 14 fév. 1912.

tion de l'affinité avec la cohésion devient délicate, dans le cas de la teinture des ocres, il semblerait qu'aucune affinité ne saurait en effet être invoquée.

Choix des colorants. — Dans l'industrie, on a déjà cherché à colorer les ocres par *simple mélange* : on les additionne surtout de couleurs d'aniline, mais la matière colorante incorporée sous cette forme est généralement peu solide et les nuances produites, d'abord belles et vives s'effacent lentement sous l'action de la lumière. On remonte quelquefois la couleur de certaines ocres naturelles d'un ton trop terne, en ajoutant une faible quantité de jaune ou de rouge d'aniline.

Pour me guider au cours de ce travail dans le choix des colorants, j'ai d'abord fait des effets comparatifs en tenant compte des recherches déjà publiées sur l'adsorption par diverses substances, telle que le charbon, le kaolin, l'argile, l'amianté [Justin Mueller (1), Léo Vignon (2)].

Les matières colorantes expérimentées sont les suivantes :

Matières colorantes

Nitrées : Jaune naphthol S.

Azoïques : Orangé II, noir diamine BH, écarlate double brillant, brun acide, rouge de Saint-Denis.

Dérivées du dit et du triphénylméthane : Vert malachite, fuchsine, violet cristallisé, parafuchsine, bleu de nuit, violet au chrome, vert diamant G.

Pyronique : Éosine.

Dérivées de la quinone imide : thiazinique : bleu de méthylène; safranique : safranine G.

Dérivée de l'indigotine : carmin d'indigo.

1. *Bull. Soc. Ch.*, t. V, p. 474, 1909.

2. *Bull. Soc. Ch.*, t. VII, p. 781, 1910. — *Rev. Mat. color.*, t. XIV, p. 251, sept. 1910.

*Conditions d'adsorption des matières colorantes
par les ocres*

Les ocres adsorbent bien entendu les matières colorantes d'autant plus facilement qu'elles ont été amenées à un plus grand état de division.

Les conditions d'adsorption varient non seulement avec le degré de finesse de la substance, mais avec sa composition, avec la durée de contact de l'ocre dans la solution colorée, avec la température et avec la concentration du bain. Il y a donc lieu de tenir compte de tous ces facteurs. Pour avoir des résultats comparables, tous les essais d'une même série devront être exécutés dans les mêmes conditions de durée, de volume du bain et de température.

La forme sous laquelle se fait le mieux l'adsorption consiste à procéder de la façon suivante : on dilue dans 500 grammes d'eau 20 grammes d'ocre ; d'autre part, on verse sur cette ocre en suspension une solution de matière colorante à 1/100 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'adsorption, ce que l'on constate par l'auréole légèrement colorée que donne une goutte de la solution surnageante sur du papier filtre. Cette manière d'opérer permet en même temps de doser la quantité de matière colorante adsorbée. Il y a plusieurs précautions à prendre, en particulier, pour les ocres impalpables, telles que les ocres « Lefranc » dont je me suis servi. Ainsi il est bon d'agiter souvent la substance au début pour que l'adsorption se fasse régulièrement. D'autre part, on doit laisser reposer le mélange pendant plusieurs heures avant de prélever une goutte de la solution surnageante qui contient toujours des particules d'ocre en suspension. Pour les ocres impalpables (firme Lefranc), quatre ou cinq heures au moins sont nécessaires. Il en résulte qu'il est assez difficile de saisir exactement le moment où cesse l'adsorption ; en outre, ces opérations sont longues. Néan-

moins comme les ocres de la même origine et du même type ont des coefficients d'adsorption relativement voisins, les essais en sont simplifiés.

La méthode la plus rapide consiste à verser d'abord une quantité de colorant voisine de celle qu'on suppose nécessaire (ce premier résultat approché s'obtiendra à la suite d'essais préliminaires) ; on laisse reposer quatre heures en agitant fréquemment pendant la première heure, puis on ajoute avec une burette graduée une nouvelle quantité de matière colorante jusqu'à ce que la liqueur tenant l'ocre reste colorée. Il est bon de faire successivement trois essais avec le même échantillon et d'ajouter par petites quantités la solution colorée : de cette façon, si on dépasse le terme de la coloration pour l'un des essais, on peut faire la correction avec l'un des autres.

Pour que l'ocre adsorbe une quantité de matière colorante voisine du maximum, il faut laisser les matières en contact pendant au moins vingt-quatre heures : en regardant la liqueur par transparence, celle-ci sera incolore.

Cette méthode donne des chiffres suffisamment rigoureux surtout pour les ocres commerciales JCLS et JFLS. Si l'on a affaire à des ocres impalpables, genre Lefranc IS, ou à des terres d'une très grande ténuité, il vaut mieux contrôler les résultats en opérant comme il suit : dans une des expériences précédentes, on dépasse légèrement le terme d'adsorption ; on décante 200 centimètres cubes environ du liquide et on l'abandonne au repos, pour laisser déposer les particules d'ocre en suspension ; on prélève un volume déterminé (70 cmc. environ que l'on filtre et que l'on recueille dans une capsule tarée). Comme le filtre retient un peu de matière colorante, on lave avec l'alcool pour entraîner le colorant. On évapore au bain-marie et on pèse. Par différence, on a le poids du colorant contenu dans les 70 centimètres cubes prélevés. Par le calcul, on trouve la teneur pour 100 de colorant

retenu par l'ocre. On peut encore effectuer ce dosage par comparaison colorimétrique.

Remarquons que la méthode employée par L. Vignon (1), pour étudier l'adsorption par le sable et l'amiante ne convient nullement aux ocres. Ce dernier se sert en effet d'un tube vertical effilé à une extrémité, dans lequel il place un poids connu de substance : il verse sur cette substance une solution aqueuse de matière colorante jusqu'à ce que la liqueur recueillie au bas du tube commence à se colorer assez nettement pour permettre le dosage par comparaison colorimétrique avec la solution initiale.

Cette expérience donne de mauvais résultats avec les ocres qui s'agglomèrent, se tassent et empêchent la solution de traverser le tube.

Choix des ocres. — J'ai étudié parallèlement :

1° Des ocres du type commercial JCLS et JFLS (A).

2° Des ocres impalpables du type IS : ocres de Lefranc et Cie (B).

3° Des ocres lévigées et classées au moyen de l'appareil de Nobel, comme je l'ai indiqué dans une note précédente (2) (C).

Non seulement l'adsorption varie avec le degré de finesse, mais encore avec la composition et l'origine. Aussi pour tirer des conclusions de mes expériences, j'ai dû opérer sur des terres préalablement analysées.

Le tableau (p. 16) donne la composition des ocres étudiées.

A. — Ocres du type commercial JCLS et JFLS.

Mes expériences ont porté sur quatre échantillons :

1° Ocre de Vaucluse, firme Jacques et Sauce, JCLS ;

2° Ocre de Bourgogne, firme Jacques et Sauce, JFLS ;

1. *Revue des Matières colorantes*, p. 251, septembre 1910.

2. *B. Soc. ch.*, t. IX, p. 245, 1911.

3° Ocre rouge de l'Oise, firme Société des ocres de l'Oise, RSL ;

4° Ocre de Bourgogne (Auxerre), JCLS.

L'adsorption varie suivant les matières colorantes en présence. Tandis qu'avec le bleu de méthylène, le vert malachite, le vert diamant G, le violet cristallisé, le violet au chrome, la safranine G, la matière colorante fixée par 100 grammes d'ocre oscille entre 0 gr. 8 et 1 gr. 92 ; avec d'autres colorants, tels que le jaune naphthol, l'orangé II, le noir diamine BH ; le bleu diamine, l'écarlate double brillant, le brun acide, le rouge de Saint-Denis, l'éosine, le carmin d'indigo, le poids de couleur adsorbé est compris entre 0 gr. 1 et 0 gr. 67, et dans ce cas la couleur de l'ocre est à peine altérée.

B. — *Ocres impalpables du type IS. Ocres Lefranc et Cie.*

Mes essais ont porté sur les variétés suivantes :

1° Ocre jaune IS ;

2° Ocre de Ru IS ;

3° Ocre transparente IS ;

4° Terre de Sienne IS.

Dans ces quatre échantillons, le pouvoir d'adsorption croît du premier au quatrième. Il est assez voisin pour l'ocre transparente et la terre de Sienne. Aussi, pour ces deux dernières terres, j'ai procédé à des mesures exactes avec tous les colorants, en employant la méthode que j'ai décrite précédemment. Il y a lieu de remarquer qu'avec certaines matières colorantes le pouvoir adsorbant est très grand, et les ocres ainsi modifiées sont susceptibles de nombreuses applications.

Jaune naphthol S. Orangé II. — Avec le jaune naphthol S, l'adsorption est de 1 gr. 41 pour 100 grammes d'ocre transparente (n° 3) à la température ordinaire et de 1 gr. 93 pour la terre de Sienne (n° 4) ; les nuances ne diffèrent guère de la coloration primitive.

L'orangé II est adsorbé dans les proportions de 1 gr. 17 pour l'ocre n° 3 et de 1 gr. 65 pour l'ocre n° 4.

Noir diamine BH. — Avec ce colorant, l'ocre n° 3 adsorbe 1 gr. 17 et l'ocre n° 4, 1 gr. 47. Avec l'ocre n° 3, la nuance obtenue est *jaune havane clair* ; avec l'ocre n° 4, *brun havane foncé*.

Sous l'action des acides étendus, la nuance n'est pas altérée. Les alcalis détruisent le colorant, la liqueur sur-nageante est violette.

Chauffées vers 400 degrés, les ocre's teintes « noir diamine » donnent une nuance rouge brun, plus foncée que les terres naturelles portées à la même température et d'une plus grande vivacité de ton.

Bleu diamine 3 R. — Le pouvoir colorant est très faible : l'adsorption est de 0 gr. 97 pour la terre de Sienné et de 0 gr. 93 pour l'ocre dite transparente.

Écarlate double brillant G. Rouge de Saint-Denis. — Ces matières colorantes ne donnent pas de résultat intéressant, l'écarlate est adsorbée dans la proportion de 1 gr. 02 pour l'ocre n° 3 et de 1 gr. 22 pour l'ocre n° 4.

Avec le rouge Saint-Denis, l'adsorption est de 1 gr. 32 pour l'ocre n° 3 et 1 gr. 33 pour l'ocre n° 4.

Pour l'ocre n° 3 la teinte est *chamois clair* avec l'écarlate double brillant G et le rouge de Saint-Denis. Pour l'ocre n° 4, la teinte est *chamois foncé*.

Les acides étendus n'ont pas d'action sur ces terres, mais les alcalis dissolvent partiellement la matière colorante, en *rouge sang* avec l'écarlate double brillant ; en *orangé* avec le rouge Saint-Denis ; avec ce dernier colorant, l'action est faible.

Vert malachite. — Les ocre's ont un grand pouvoir adsorbant pour le vert malachite ; c'est ainsi que l'ocre n° 3 en retient 3 gr. 07, et l'ocre n° 4, 3 gr. 01.

Les nuances obtenues sont d'un beau *vert malachite*.

Il est inutile de pousser l'adsorption à son maximum pour avoir des teintes vertes intenses et d'un bel effet; on peut ainsi obtenir des nuances plus ou moins foncées.

On peut aussi mélanger les ocres *malachite* à leur maximum d'adsorption avec les ocres naturelles ou d'autres ocres teintes par adsorption; on augmentera encore de cette façon la gamme des nuances.

$\text{SO}^4 \text{H}^2$ ne modifie pas la nuance des ocres *malachite*; la liqueur devient jaune brunâtre. Les alcalis détruisent complètement le colorant.

Chauffées entre 300 et 400 degrés, les ocres *malachite* deviennent « terre d'Ombre brûlée »; le passage de la couleur verte à la nuance « terre d'Ombre brûlée » se fait brusquement et sans transition.

Fuchsine. Parafuchsine. — La fuchsine et la parafuchsine donnent de belles teintes rouge de Venise et rouge de Perse, d'un grand pouvoir colorant, ainsi qu'on le constate en mélangeant les terres avec du blanc.

Amenée à son maximum, l'ocre n° 3 adsorbe 2 gr. 40 de fuchsine et 1 gr. 92 de parafuchsine; l'ocre n° 4 retient 2 gr. 10 de fuchsine et 1 gr. 92 de parafuchsine.

On peut augmenter la gamme des nuances, comme il a été expliqué précédemment.

Sous l'action des acides, l'ocre passe au rouge brique, puis au marron; les alcalis enlèvent une partie de la matière colorante et la terre devient havane clair.

Chauffées entre 300 et 400 degrés, les ocres teintes par adsorption de la fuchsine prennent une belle nuance *marron*.

Violet cristallisé. — Les ocres ont une grande affinité pour le violet cristallisé; c'est ainsi que l'ocre n° 3 retient 4 gr. 10 et l'ocre n° 4, 3 gr. 82 de cette matière colorante. Les ocres ainsi teintes sont violet très foncé. La nuance sera, bien entendu, plus claire et aussi d'un

meilleur ton, si on ne pousse pas l'adsorption à son maximum.

Chauffées, ces terres deviennent *marron foncé*. D'une façon générale, la matière colorante est détruite au-dessus de 300 degrés et la teinte finale est d'autant plus sombre que la terre primitive était plus foncée et que la quantité de colorant adsorbée est plus grande.

Les acides font passer les ocres teintes « violet cristallisé » au *vert romain* moyen ; les alcalis leur donnent une couleur *bois*.

Bleu de nuit. — Les ocres teintes avec le bleu de nuit donnent une gamme très riche de tons. Ici, la nuance dépend à la fois de la nature de l'ocre et de la quantité de colorant adsorbée : avec les ocres nos 1 et 2, la teinte passe rapidement du vert au bleu ; avec l'ocre n° 3, dite *transparente*, l'ocre reste très longtemps verte ; quand l'adsorption est voisine du maximum, la nuance vire au « bleu de nuit » ; avec l'ocre n° 4, la substance se colore directement en bleu gris foncé.

Broyées à l'huile, ces terres donnent toutes des tons verdâtres.

La quantité de matière colorante adsorbée est de 3 gr. 62 avec l'ocre n° 3 et 3 gr. 71 avec l'ocre n° 4.

Les acides font rapidement passer les ocres au *vert romain foncé*, les alcalis au *brun noirâtre*.

Violet au chrome. — Comme pour le violet cristallisé, les ocres adsorbent une grande quantité de violet au chrome.

Les nuances produites varient sensiblement suivant le poids de colorant retenu. A son maximum d'adsorption, l'ocre est rouge brique.

Vert diamant G. — Le vert diamant G, qui est très employé dans l'industrie pour colorer la serpentine, donne avec les ocres des tons plus beaux et plus agréables à l'œil que le vert malachite. Les ocres ont

ADSORPTION DES MATIÈRES COLORANTES PAR LES OCRES

Nom commercial	Matières colorantes	Firme	Ocre transparente I S Lefranc et C ^{ie}		Terre de Sienne, I S Lefranc et C ^{ie}	
			Pourcentage de couleur absorbée par 100 gr. d'ocre	Poids de couleur absorbée par 100 gr. d'ocre	Pourcentage de couleur absorbée pour 20 gr. d'ocre	Poids de couleur absorbée par 100 gr. d'ocre
Jaune naphтол S.....	Dinitro- α -naphтол.	A. Poirrier et d'Alsace.	cc. 282	gr. 1,41	cc. 386	gr. 1,93
Orangé II.....	β -Naphтолazobenzène-sulfonate de sodium.	A. Poirrier et d'Alsace.	234	1,17	330	1,65
Noir diamine B II.....	Diphényldiazoamidonaphтол-1, 8-disulfonate de sodium-3, 6, amidonaphтол-2, 8 monosulfonate de sodium-6.	Manuf ^{re} lyonnaise des matières colorantes.	234	1,17	294	1,47
Ecarlate double brillant G.	Parasulfobenzène-azobenzène-azo- β -naphтол (sel de sodium).	Action Gesellschaft f. Anilin Fabrikation-Berlin.	204	1,02	244	1,22
Rouge de Saint-Denis.....	Méta-azoxyditolylehisazo- α -naphтол- α -sulfate de sodium.	A. Poirrier et d'Alsace.	264	1,32	266	1,33
Bleu diamine 3 B.....	Orthoditolyldiazoamidonaphтол-1, 8-disulfonate de sodium-3, 6, amidonaphтол-1, 8, disulfonate de sodium-3, 6.	Manuf ^{re} lyonnaise des matières colorantes.	186	0,93	194	0,97
Vert malachite.....	Oxaléine du tétraméthylidipar amidonaphтол-1, 8, disulfonate de sodium-3, 6.	A. Poirrier et d'Alsace.	614	3,07	602	3,01

Lucasme.....	Triparamidodiphénylcarbinol (chlorhydrate).	A. Poirrier et d'Alsace.	420	2,10	432	2,16
Violet cristallisé.....	Hexaméthylpara-amidotriphényl- carbinol (chlorhydrate).	A. Poirrier et d'Alsace.	820	4,10	764	3,82
Parafuchsine.....	Triparamidoditriphénylcarbinol (chlorhydrate).	Farbwerke von Meister	384	1,92	390	1,95
Bleu de nuit.....	Tétréthylparamidodiphénylben- zyl- α -amidonaphitylcarbinol sul- fonate de sodium.	Lucius et Brüning, Badische Anilin et Soda-fabrik.	724	3,62	742	3,71
Vert diamant G.....	Sulfate de tétréthylédiparamido- triphénylcarbinol.	A. Poirrier et d'Alsace.	614	3,07	610	3,05
Bleu de méthylène.....	Chlorhydrate de tétraméthylpara- midobenzotriazine.	A. Poirrier et d'Alsace.	760	3,80	676	3,38
Safranine G.....	Chlorhydrate de tolusafrauline.	Manuf ^{re} lyonnaise des matières colo- rantes.	846	4,23	884	4,27

Absorption faible ou nulle.

Brun acide.....
Rhodamine B.....
Eosine.....
Ponceau crist.....
Carmin d'indigo.....
Jaune de quinoléme.....
Violet à l'acide 6 B.....
Bleu soluble 2 R S.....
Bleu alcalin 4 R.....

encore pour cette matière colorante un grand pouvoir adsorbant : 3 gr. 07 pour l'ocre transparente et 3 gr. 05 pour la terre de Sienne. Avec l'ocre n° 3, on a un *vert irlandais clair*; avec l'ocre n° 4, un *vert irlandais foncé*.

Les acides donnent un *vert jaunâtre* et les alcalis un ton de *bois ou havane clair*.

Bleu de méthylène. — La quantité de bleu de méthylène retenue par les ocres est un peu supérieure à celles du bleu de nuit et du vert diamant G : 3 gr. 80 pour l'ocre transparente et 3 gr. 38 pour la terre de Sienne.

Les premières portions de bleu de méthylène donnent une nuance *vert clair* : finalement l'ocre devient vert sombre.

Avec les acides, ces ocres prennent une couleur *vert russe*; les alcalis donnent des tons *gris noirâtre*.

Safranine. — La safranine est un des colorants le plus facilement absorbés par les ocres. Les résultats obtenus sont : 4 gr. 23 pour l'ocre transparente et 4 gr. 27 pour la terre de Sienne. L'ocre n° 3 donne une teinte *corail*; l'ocre n° 4, du « rouge de Venise ».

Les acides communiquent aux ocres *safranine* des teintes *brun acajou*; les alcalis, des nuances *marron*.

C. — Ocres lévigées et classées au moyen de l'appareil de Nobel

J'ai traité trois terres brutes :

1° Ocre de l'île d'Elbe, firme D^r Krantz :

2° Ocre de Bilbao (Espagne), id.

3° Ocre du Nivernais (Argenoux), Dupuis et Texier.

Ces ocres ont été lévigées et classées avec un courant d'eau de vitesse déterminée ; à la suite de l'appareil de Nobel se trouvait une cuve avec trop-plein ; le tube d'arrivée d'eau plongeait au fond de cette cuve. Les terres déposées dans les trois derniers vases et

dans la cuve finale ont été recueillies séparément et soumises à l'adsorption.

Les essais ont été répétés avec trois matières colorantes : bleu de nuit, fuchsine, vert malachite, dans les conditions indiquées précédemment.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

I. — OCRE DE L'ILE D'ELBE

MATIÈRES COLORANTES	POIDS DE COLORANT ADSORBÉ PAR 100 GR. D'OCRE				
	Terre brute	1 ^{er} dépôt	2 ^e dépôt	3 ^e dépôt	4 ^e dépôt
Bleu de nuit.....	0,89	1,43	1,98	2,60	2,74
Fuchsine.....	0,39	0,58	0,89	1,28	1,37
Vert malachite.....	0,71	1,12	1,41	1,82	2,01

II. — OCRE DE BILBAO (ESPAGNE)

MATIÈRES COLORANTES	POIDS DE COLORANT ADSORBÉ PAR 100 GR. D'OCRE				
	Terre brute	1 ^{er} dépôt	2 ^e dépôt	3 ^e dépôt	4 ^e dépôt
Bleu de nuit.....	0,71	1,14	1,44	1,84	1,98
Fuchsine.....	0,28	0,60	0,82	1,01	1,09
Vert malachite.....	0,63	0,96	1,28	1,64	1,76

III. — OCRE DU NIVERNAIS (GISEMENT ARGENOUX)

MATIÈRES COLORANTES	POIDS DE COLORANT ADSORBÉ PAR 100 GR. D'OCRE				
	Terre brute	1 ^{er} dépôt	2 ^e dépôt	3 ^e dépôt	4 ^e dépôt
Bleu de nuit.....	1,51	2,01	2,65	3,02	3,31
Fuchsine.....	0,49	0,78	1,34	1,70	1,86
Vert malachite.....	0,75	1,30	1,68	2,09	2,21

Comme il fallait s'y attendre, le pouvoir adsorbant de l'ocre croît au fur et à mesure que la substance devient plus impalpable.

Les nuances obtenues avec l'ocre de Bilbao se rapprochent de celles qui ont été produites avec la terre de Sienne Lefranc ; celles de l'île d'Elbe et du Nivernais rappellent les teintes décrites pour l'ocre transparente Lefranc.

Influence de la composition chimique des ocres sur leur pouvoir adsorbant. — De l'étude précédente, il ressort que, pour les ocres des séries A et B, le pouvoir adsorbant varie, dans la plupart des cas, proportionnellement à la teneur en fer et alumine. Le fait n'est cependant pas général, car certaines terres, comme l'ocre du Nivernais (série C), riche en silice (51 p. 100) et pauvre en fer (19 p. 100), ont un pouvoir adsorbant beaucoup supérieur à celui des ocres d'une égale ténuité et contenant un poids plus élevé de fer et d'alumine. Il faut donc en conclure que l'état physique moléculaire et l'origine de la matière jouent également un grand rôle dans les phénomènes d'adsorption.

Emploi des ocres colorées par adsorption. — Les ocres colorées par adsorption sont susceptibles d'être employées, soit broyées avec de l'eau gommée, soit avec de l'huile de lin ou avec de l'huile d'œillette. Plus exactement, elles peuvent remplacer les couleurs minérales utilisées aujourd'hui dans le commerce et dans les arts.

Solidité à la lumière. — D'après Valenta (1) la croyance suivant laquelle les matières colorantes artificielles sont plus fugaces à la lumière que les matières colorantes naturelles, ne repose sur aucun fondement. En outre des couleurs d'alizarine qui permettent d'obtenir des teintes belles et solides, il existe maintenant un grand nombre de colorants qui possèdent toutes les con-

1. *Chem. Zeit.*, t. XXXIII, p. 1163, 1908.

dilutions requises pour la fabrication des laques colorées (couleurs azophor, azarine, rouge lithol, écarlate pigment). Il est intéressant, par exemple, de signaler le vert éthyle ou vert diamant G, couleur fugace, qui fournit cependant une laque beaucoup plus solide que tous les autres verts essayés.

Ainsi que l'ont fait remarquer Knecht et Gebhardt (*J. Soc. Dyers and Color*, t. XXVI, p. 173, 1910), le terme de *solidité à la lumière* n'est pas très exact et devrait être remplacé par *solidité à la lumière et à l'air*.

Les principaux facteurs à considérer dans l'essai de solidité des teintures à la lumière sont : l'atmosphère et la source de lumière. Parmi les constituants de l'atmosphère les plus importants sont l'oxygène et l'humidité. On doit aussi tenir compte de l'alcalinité et de l'acidité de l'atmosphère, qui jouent un rôle important dans l'oxydation des couleurs : les vapeurs alcalines paraissent produire une altération plus rapide que les vapeurs acides.

Pour avoir des termes précis de comparaison, j'ai opéré de la façon suivante : l'ocre à étudier a été d'abord broyée avec de l'huile de lin décolorée ; deux planchettes de bois blanc identiques ont été recouvertes de trois couches de la couleur ainsi obtenue. L'une de ces planchettes a été conservée dans l'obscurité, pendant que l'autre a été exposée aux variations atmosphériques pendant deux mois (du 15 février au 15 avril 1912). Pour activer le séchage de la couleur, j'ai parallèlement recouvert une planchette de tulipier, portant une couche d'apprêt gris, de deux couches d'ocre à laquelle j'avais préalablement ajouté un peu de siccatif de Courtray blanc.

Les couleurs étudiées sont : la fuchsine, la para-fuchsine, le bleu de méthylène, le violet cristallisé, le bleu de nuit, le vert malachite et le vert diamant G.

Aucune des peintures contenant ces colorants n'a été altérée, ainsi qu'il résulte de la comparaison faite

avec les planchettes « témoins » tenues dans l'obscurité.

Influence de la température, des acides, des bases et des sels sur les phénomènes d'adsorption

Pour compléter les recherches précédentes, j'ai fait entrer en jeu les facteurs qui pouvaient favoriser ou retarder l'adsorption, notamment la température, les acides, les bases, les sels.

Influence de la température. — L'élévation de la température accélère l'adsorption et la précipitation des particules d'ocre en suspension ; les essais ont été faits suivant les indications déjà données, avec le bleu de nuit, la parafuchsine, le violet cristallisé et le vert malachite.

J'ai opéré de la façon suivante avec des solutions portées à l'ébullition : On prépare 10 vases à précipiter de 2 litres contenant chacun 20 grammes d'ocre. On verse sur la substance 500 grammes d'eau bouillante, puis on ajoute, en quantité croissante, de la solution colorée (contenant 1 gr. de matière colorante par litre) ; le premier récipient recevra un volume de liqueur colorante supérieur de 100 centimètres cubes à la quantité nécessaire pour saturer l'ocre à froid ; le second en aura 100 centimètres cubes de plus que le premier, et ainsi de suite jusqu'au dixième. On laisse reposer vingt-quatre heures après avoir agité fréquemment pendant les trois premières heures et on cherche par comparaison colorimétrique, le récipient contenant la liqueur surnageante la plus voisine du terme de saturation. Soit n le nombre de centimètres cubes de matière colorante contenue dans la solution primitive ; on répète la même expérience que précédemment, mais en ajoutant cette fois successivement $n+10$, $n+20$, $n+90$ centimètres cubes de colorant. On laisse de nouveau déposer pendant

vingt-quatre heures et on prend, comme ci-dessus, l'ocre ayant absorbé le maximum de matière colorante (la liqueur surnageante restant incolore).

On obtient une valeur suffisamment approchée du pouvoir adsorbant que l'on rendra encore plus rigoureuse en procédant suivant le même principe, à une troisième expérience.

MATIÈRES COLORANTES	OCRE TRANSPARENTE IS, LEFRANC ET C ^{ie}	
	Poids de couleur adsorbée à 100° par 100 gr. d'ocre	Poids de couleur adsorbée à 15° par 100 gr. d'ocre
Bleu de nuit.....	3,85	3,62
Parafuchsine.....	2,10	1,92
Violet cristallisé...	3,12	4,10
Vert malachite...	4,78	3,07

Ocres modifiées par la chaleur : Variations du pouvoir adsorbant. J'ai déterminé en outre de quelle façon variait le pouvoir adsorbant quand les ocres avaient été *préalablement* chauffées, puis refroidies.

D'après Suida (1), les silicates perdent leur pouvoir adsorbant quand on les chauffe au rouge. Pelet et Mazoli (2) ont montré qu'il en est de même de Fe^2O^3 chauffé. Il semblerait logique que les ocres qui sont des argiles à base d'hydrates ferriques, possèdent la même propriété. Or, l'ocre « transparente », firme Lefranc, portée à 700 degrés pendant une demi-heure, a un pouvoir adsorbant très voisin de celui de la terre non chauffée : 3,62 pour le bleu de nuit avec l'ocre jaune ; 3,58 avec l'ocre rouge. Il faut chauffer les ocres longtemps, et à une température supérieure à 700 degrés pour diminuer sensiblement la faculté d'adsorption.

1. *Mon. f. Chem.*, t. XXV, p. 1107-1133, 1904.

2. *Bull. Soc. Chim.*, t. V, p. 1013 1909.

Ce résultat est intéressant, car il permet d'augmenter la gamme des nuances ; ainsi, l'ocre jaune, à son maximum d'adsorption, donne avec le bleu de nuit la teinte *bleu de nuit*, tandis que, dans des conditions identiques, la même terre, devenue rouge (par action de la chaleur à 700 degrés) donne une belle nuance noire.

Influence de la concentration des solutions. — Les expériences précédentes ont été faites sur des solutions contenant 1 gramme de matière colorante par litre d'eau. Si on opère sur des solutions plus concentrées, on constate que l'adsorption n'est pas directement proportionnelle à la concentration : elle est relativement plus grande avec les solutions diluées. Le rapport de la quantité de matière colorante adsorbée à la concentration de la solution diminue si la concentration augmente. Le fait est très net avec le bleu de nuit et le violet cristallisé.

D'après Biltz et Steiner (1), qui ont étudié l'adsorption du bleu de nuit par le noir animal, ce phénomène tiendrait à la nature basique des colorants et à leur hydrolyse en solution aqueuse.

Influence de l'acidité des solutions. — Tantôt les acides favorisent l'adsorption, tantôt ils la retardent, tantôt ils n'ont pas d'action ; les teintes varient peu. Par contre, la précipitation de la terre en suspension est accélérée.

OCRE TRANSPARENTE IS, LEFRANC ET C^{ie}

Matières colorantes	Acidité	Poids de couleur adsorbée par 100 gr. d'ocre en liqueur acide	Poids de couleur adsorbée par 100 gr. d'ocre en liqueur neutre
	1 gr. SO^4H_2 par 1000 cc. d'eau		
Vert malachite.....	do	3,75	3,07
Violet cristallisé.....	do	3,90	4,40
Bleu de nuit.....	do	3,77	3,62
Safranine G.....	do	6,10	4,23
Ecarlate double brillant.	do	0,82	1,02
Noir diamine B H.....	do	2,61	4,17

1. *Zeit. Chem. Ind. Kolloid.*, t. VII, p. 113, 1910.

Influence de l'alcalinité des solutions. — Les alcalis retardent beaucoup la précipitation de l'ocre en suspension dans la solution ; quand ils ne décomposent pas la matière colorante, ils retardent l'adsorption et les teintes sont modifiées.

Le tableau comparatif ci-dessous donne les résultats obtenus avec quelques colorants non décomposés par la base.

 OCRE TRANSPARENTE IS, LERANC ET C^{ie}

Matières colorantes	Alcalinité	Poids de couleur adsorbée par 10 gr. d'ocre en liqueur alcaline	Poids de couleur adsorbé par 100 gr. d'ocre en liqueur neutre
Safranine G	1 p. 1000 KOH	1,92	4,23
Noir diamine BH . .	do	0,86	1,17
Ecarlate double . . brillant G.	do	0,19	1,02

Influence des sels. — La faculté d'adsorption se manifeste aussi en présence des sels, tels que NaCl, SO⁴Na². En présence de NaCl en particulier, le pouvoir adsorbant s'élève et l'adsorption se fait plus rapidement. Selon Pelet-Jolivet et Wild (1) ce phénomène tiendrait à ce que l'addition d'un électrolyte sur le colorant diminuerait la solubilité du colorant. D'autre part, les matières colorantes possèdent la propriété de passer très facilement, sous l'action d'électrolytes convenables, à l'état colloïdal ; cette coagulation colloïdale a donc une influence marquée sur l'adsorption.

Mes essais ont été faits en dissolvant 4 grammes de NaCl par litre de solution colorante et en procédant comme je l'ai expliqué. On peut ainsi obtenir des ocres très chargées en colorant.

J'ai remarqué que la matière colorante fixée, en pré-

1. Bull. Soc. Chim., t. III, p. 274, 1907 ; 1090, 1908.

sence de NaCl, paraît avoir une adhérence moins grande que dans les autres cas. C'est ainsi que l'eau bouillante en entraîne une quantité appréciable.

OCRE TRANSPARENTE LEFRANC ET C^{ie}

Matières colorantes	Electrolyte	Poids de couleur ads. p. 100 gr. d'ocre en prés. de NaCl	Poids de couleur ads. p. 100 gr. d'ocre en solution aqueuse
Bleu de méthylène....	4 p. 1000 NaCl	5,38	3,80
Violet crist.....	—	8,23	4,10
Parafuchsine	—	3,10	1,92

Nature du dissolvant. — La quantité de colorant adsorbé dépend encore de la nature du dissolvant. Le pouvoir adsorbant est beaucoup plus élevé en solution aqueuse que dans l'eau alcoolisée; l'adsorption cesse complètement pour une teneur trop grande en alcool. On peut même extraire, par l'alcool, le colorant de l'ocre teinte en solution aqueuse.

Dreaper et Davis (1) ont constaté qu'une solution de bleu de nuit, ayant traversé une colonne de sable, est acide au tournesol; Suida (2), opérant sur l'amidon et les silicates, aurait trouvé dans le bain la totalité de l'acide venant du sel coloré. Dans aucun de mes essais, la solution surnageante n'a d'action sur le tournesol.

1. *Chem. Indust.*, t. XXXI, p. 100, 1912.

2. *Mon. f. Ch.*, t. XXV, p. 1107, 1904.

RÉSUMÉ

Les résultats acquis au cours de ce travail peuvent ainsi se résumer :

1° Les ocres se déshydratent progressivement sous l'action de la chaleur jusqu'à 950-1000 degrés. Au-dessus de cette température, la substance se décompose lentement pour donner naissance à de l'oxyde magnétique Fe^3O^4 . A 1600 degrés, la décomposition n'est pas toujours totale ;

2° La nuance des ocres est considérablement modifiée par la chaleur : *jaune*, à la température ordinaire ; *rouge*, de 250 à 950 degrés ; *jaune cachou*, à 950-980 degrés ; *noir de jais*, à 1550-1650 degrés. Les nuances *jaune cachou* (qui ne se produit qu'entre des limites de température assez restreintes) et *noir de jais* n'avaient pas encore été décrites. Les basses températures (CO^2 , air liquide) n'ont pas ou ont peu d'action sur la couleur de la substance ;

3° Les ocres étant des substances très hygrométriques, j'ai cherché dans quelles proportions elles pouvaient réabsorber l'eau qu'elles avaient perdue par l'application des températures plus ou moins élevées. J'ai constaté qu'elles reprenaient souvent 50 0/0 de leur poids d'eau primitif, mais la nuance qu'elles ont acquise sous l'action de la chaleur reste très stable ;

4° La couleur des ocres varie non seulement avec la température, mais avec la composition de la matière, son origine, la durée de la chauffe et la vitesse du refroidissement. On peut, en effet, obtenir des tons plus ou

moins chauds en tenant compte de chacun de ces facteurs ;

5° La variété jaune cachou (que j'ai appelée *variété α*) a été obtenue avec toutes les ocres jaunes naturelles essayées (10 échantillons) ; la transformation s'effectue également avec les ocres *rouges naturelles*.

La variété α qui, par broyage, retrouve sa plasticité initiale, peut être employée avantageusement dans les arts ; différents essais montrent qu'elle donne des tons beaux et solides.

Cette variété présente cette particularité qu'elle est très magnétique, bien qu'elle n'ait pas subi à sa température de formation, de décomposition sensible. Elle est en outre insoluble, même à chaud, dans les acides, sauf dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique.

La modification α (jaune cachou) n'a pas pu être obtenue avec les oxydes de fer artificiels notamment avec les oxydes précipités du chlorure et du sulfate, ni avec le colcothar.

La variété *noire* (obtenue à 1600°) est extrêmement dure ; elle est soluble aussi dans HF. J'ai utilisé cette propriété pour doser FeO dans la substance ; à cet effet, j'ai indiqué une simplification à apporter à la méthode classique.

6° J'ai mesuré le retrait qui se produisait aux différentes températures en chauffant des cylindres d'ocres comprimées.

7° Les propriétés magnétiques de la variété α , comparées aux propriétés magnétiques des diverses modifications d'ocres produites par l'action de la chaleur, et aux propriétés magnétiques des hydrates ferriques naturels, tels que la goëthite, la turgite et l'hématite brune montrent que : dans la goëthite et la turgite, le coefficient magnétique, qui est assez faible, varie peu quand la substance a été chauffée. Dans l'hématite brune, le coefficient magnétique passe de $236,97 \times 10^{-6}$ (à 900°) à 6737×10^{-6} (à 950 degrés).

En ce qui concerne les ocres, les coefficients magnétiques (voisins de ceux des autres hydrates ferriques naturels au-dessous de 950°), deviennent de deux mille à quatre mille fois plus grands quand la substance a été maintenue à 950 degrés.

Ils diminuent ensuite, puis redeviennent très élevés quand les corps ont été chauffés à 1600 degrés (transformation de Fe^2O^3 en Fe^3O^4).

8° Les ocres, amenées à l'état impalpable, ont un pouvoir adsorbant très marqué pour les matières colorantes en solution.

J'ai déterminé le pouvoir adsorbant de ces terres pour un grand nombre de colorants. La quantité de colorant adsorbé varie à la fois avec la nature (gisement) de l'ocre et celle de la matière colorante.

Ce pouvoir adsorbant est très élevé avec le vert malachite, le violet cristallisé, le bleu de méthylène, le bleu de nuit, la safranine G, la fuchsine... Il est, au contraire très faible ou presque nul avec le brun acide, la rhodamine B, l'éosine, le carmin d'indigo, le violet à l'acide G. B...

Cette propriété est susceptible d'avoir des applications industrielles. L'adhérence de la matière colorante sur les particules d'ocre est telle que l'eau, même à l'ébullition, ne dissout plus le colorant.

En outre, la matière colorante ainsi fixée est très solide à la lumière. Des planchettes de tulipier, recouvertes d'une peinture à base d'ocre colorée artificiellement, ont été exposées aux variations atmosphériques pendant plusieurs mois; la couleur n'a été nullement altérée.

9° L'élévation de température de la solution colorante accélère l'adsorption et la précipitation des particules d'ocre en suspension dans la solution. Si l'adsorption s'effectue sur des ocres portées préalablement à des températures comprises entre 400 et 900 , on constate que le pouvoir adsorbant varie faiblement, mais la

nuance finale diffère sensiblement de la couleur primitive obtenue avec l'ocre jaune ;

10° La quantité de colorant fixée sur l'ocre est plus élevée en présence de solutions diluées qu'en présence de solutions concentrées :

11° Tantôt les acides favorisent l'adsorption (vert malachite, safranine G, bleu de nuit) tantôt ils la retardent (violet cristallisé), tantôt ils n'ont pas ou ont peu d'action (écarlate double brillant G.).

Les alcalis retardent beaucoup la précipitation de l'ocre en suspension dans la solution : quand ils ne décomposent pas la matière colorante, ils retardent l'adsorption et les teintes sont modifiées.

Enfin, la faculté d'adsorption se manifeste aussi en présence des sels, tels que NaCl , $\text{SO}^4 \text{Na}^3$. En présence de NaCl , en particulier, le pouvoir adsorbant s'élève et l'adsorption se fait plus rapidement.

Vu et approuvé :

Paris, le 4 juin 1913,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 4 juin 1913

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Genèse des minerais de fer

Vu et approuvé :

Paris, le 4 juin 1913,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 4 juin 1913,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris :

L. LIARD

IMP. JOUVÉ ET C^o, 43, RUE RACINE, PARIS — 2150-43

